



**Joana Raquel
Rocha e Silva**

**Caracterização química e biológica de PM₁₀ em
ambiente escolar**



**Joana Raquel
Rocha e Silva**

**Caracterização química e biológica de PM₁₀ em
ambiente escolar**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica da Dra. Teresa Filomena Vieira Nunes, Professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Dedico este trabalho à minha família e a todos os amigos

o júri

presidente

Professora Doutora Ana Isabel Couto Neto da Silva Miranda
Professora Associada da Universidade de Aveiro

vogais

Doutora Susana Marta Almeida
Investigadora Auxiliar da Unidade de Reactores e Segurança Nuclear do Instituto Tecnológico e Nuclear

Professora Doutora Teresa Filomena Vieira Nunes
Professora Associada da Universidade de Aveiro
(Orientadora)

Doutora Margarita Guennadievna Evtyugina
Investigadora Auxiliar do Centro de Estudos de Ambiente e do Mar (CESAM) do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro
(Co-orientadora)

agradecimentos

Aos meus pais o apoio incondicional e a eterna paciência.

À Professora Doutora Teresa Nunes por todo o acompanhamento, auxílio, disponibilidade e orientação.

À Priscilla Nascimento Pegas pela ajuda preciosa e pela partilha de conhecimentos.

Ao Alexandre Caseiro por ter disponibilizado do seu tempo.

A todos os que directa ou indirectamente tornaram possível a realização deste trabalho.

Muito obrigada.

palavras-chave

Qualidade do Ar, PM₁₀, Carbonatos, Carbono Orgânico, Carbono Elementar, Material Inorgânico Solúvel, Dióxido de Azoto, Microrganismos, Compostos Orgânicos Voláteis.

resumo

O material particulado suspenso no ar que respiramos, tem vindo a despertar cada vez mais interesse na comunidade científica, devido ao possível impacto negativo que pode causar na saúde humana.

O objectivo deste estudo foi caracterizar química e biologicamente as partículas suspensas no ar (PM₁₀) e para isso recolheram-se amostras, num período de sensivelmente duas semanas, em duas escolas básicas da cidade de Aveiro. Uma das escolas situa-se em ambiente tipicamente urbano (próxima do centro da cidade) e a outra situa-se na periferia, num ambiente com algumas características rurais.

As amostras de material particulado foram recolhidas simultaneamente no interior e no exterior de cada estabelecimento de ensino, durante um período de 15 a 17 dias.

Recolheram-se também amostras de dióxido de azoto (NO₂) e de compostos orgânicos voláteis (COVs) de forma passiva, durante duas semanas, no interior e no exterior.

Material biológico e parâmetros de conforto foram igualmente monitorizados.

Para determinar a composição do material particulado analisou-se a concentração de carbonatos (CC), das fracções orgânica (CO) e elementar (CE) de carbono total (CT) e a fracção de compostos inorgânicos solúveis. As amostras de dióxido de azoto e de compostos orgânicos voláteis foram devidamente extraídas e analisadas.

Para determinar a quantidade de material microbiológico, inocularam-se meios de cultura específicos para bactérias e fungos e fez-se a monitorização da evolução de cada amostra durante dez dias.

Em ambas as escolas a concentração média de PM₁₀, de CC, de CO e de COVs no interior foi significativamente superior à encontrada no exterior. As concentrações, em média, de NO₂ e de compostos inorgânicos solúveis apresentaram valores médios menores no interior do que no exterior em ambos os estabelecimentos. No que diz respeito ao material microbiológico, verificou-se que relativamente às bactérias os valores obtidos no interior foram bastante mais elevados que os do exterior. Para os fungos, verificou-se uma quantidade ligeiramente superior no interior.

Relativamente aos parâmetros de conforto, foram medidos Temperatura e Humidade Relativa, assim como concentrações de CO₂ (de forma contínua), recorrendo a um analisador automático.

keywords

Air Quality, PM₁₀, Carbonates, Organic Carbon, Elemental Carbon, Inorganic Soluble Matter, Nitrogen Dioxide, Microorganisms, Volatile Organic Compounds.

abstract

Over the past years, the particulate matter suspended in the air we breathe has become a topic of crescent interest to the scientific community due to its possible impact on human health.

The aim of this study was to do a chemical and biological characterization of suspended particles (PM₁₀), and to accomplish that, a number of samples were collected from two primary schools in Aveiro city. One of the schools is located on a typical urban environment, near to the centre of the city, and the other one is located in the suburbia with some rural characteristics.

The samples were collected simultaneously indoors and outdoors of each building, during a 15 to 17 days period.

Nitrogen dioxide (NO₂) and volatile organic compounds (VOCs) were also collected by passive sampling indoors and outdoors.

Biological material and comfort parameters were also monitored.

To define the composition of the particulate matter the concentrations of carbonates (CC), organic (CO) and elemental (CE) fractions of total carbon (CT) and inorganic soluble material were analyzed.

The samples of nitrogen dioxide and volatile organic compounds were properly extracted and analyzed.

To determine the quantity of microbiological material, specific agar plates for bacterial and fungal were inoculated. The development of the colony-forming units was monitored during a ten day period.

In both schools, the average concentrations of PM₁₀, CC, CO and VOCs indoors were higher than the ones found outdoors. The average concentration of NO₂ and inorganic soluble compounds were lower indoors than they were outdoors in both schools. In regards of the microbiological material, the values obtained for bacteria indoors were much higher than those obtained outdoors, whereas for fungi, although the values were higher indoors the difference wasn't as significant.

Comfort parameters like Temperature and Relative Humidity, were monitored as well as CO₂ concentrations, with an automatic analyzer continuously.

ÍNDICE

1. CAPÍTULO I – Introdução	1
1.1. Enquadramento do tema	1
1.2. Objectivos e Metodologia	2
1.3. Referências a estudos prévios	3
2. CAPÍTULO II – Qualidade do Ar	6
2.1. Caracterização física e química da atmosfera.....	6
2.2. Poluição Atmosférica.....	9
2.3. Impacto dos poluentes na saúde humana	15
2.4. Qualidade do ar interior	17
3. CAPÍTULO III – Metodologia e Equipamentos de Recolha e Análise	19
3.1. Local de amostragem	19
3.2. Recolha e análise de amostras	21
3.2.1. Parâmetros de conforto e CO ₂	21
3.2.2. Dióxido de Azoto	22
3.2.3. Compostos Orgânicos Voláteis	24
3.2.4. Microrganismos.....	27
3.2.5. PM ₁₀	29
4. CAPÍTULO IV – Análise e Discussão de Resultados	41
4.1. Validação dos sistemas de amostragem e análise	41
4.1.1. Sistema <i>Gent versus Tecora Echo</i> PM	41
4.1.2. Quantidade de carbono em amostras não acidificadas <i>versus</i> amostras acidificadas...42	
4.1.3. Verificação da electroneutralidade nos extractos de material solúvel nas amostras44	
4.2. Caracterização da Qualidade do Ar nas escolas	45
4.2.1. Parâmetros de conforto e CO ₂	46
4.2.2. Dióxido de azoto.....	47
4.2.3. Compostos orgânicos voláteis	49
4.2.4. Microrganismos.....	50
4.2.5. PM ₁₀	52
5. Capítulo V – Conclusões	62
BIBLIOGRAFIA.....	63
ANEXOS.....	69

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Gases atmosféricos com concentração constante.....	7
Tabela 2 - Gases atmosféricos com concentração variável.	8
Tabela 3 – Valores aconselhados para limites de exposição em ambientes interiores	17
Tabela 4 – Valores máximos aceitáveis para exposição em ambientes interiores (RSECE, 2006). ..	18
Tabela 5 – Quadro síntese dos equipamentos utilizados para a recolha de PM ₁₀ no interior e no exterior de cada estabelecimento de ensino	31
Tabela 6 - Concentração de vários compostos orgânicos voláteis no interior e no exterior de cada uma das escolas.	49
Tabela 7 - Quadro resumo das médias e dos desvios-padrão (std) relativos aos vários parâmetros analisados, no interior e no exterior de cada escola, em dias úteis e nos fins-de-semana.	60
Tabela 8 – Contribuição (%) de cada um dos constituintes analisados para a massa de PM ₁₀ total.	61
Tabela 9 – Percentagem de material particulado identificado em cada uma das escolas.....	61
Tabela A.1. Tabela com características das salas de aula em ambos os estabelecimentos de ensino	ii
Tabela A.2. Exemplo dos valores de calibração para uma das bombas utilizadas associadas ao sistema <i>Gent</i> adaptado.	ii
Tabela A.3. - Registo de absorvâncias e respectivas concentrações calculadas para cada um dos padrões.	iv
Tabela A.4. - Registos dos valores obtidos para a calibração da bomba de vácuo.	v
Tabela A.5. – Médias dos valores de caudal fornecidos pelo MCM e pelo MBS a 23°C.....	vii
Tabela A.6 – Determinação da massa de carbono (µg) em três padrões de concentração (molar) conhecida.....	ix

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática das camadas que constituem a atmosfera com indicação da variação do perfil de temperatura e pressão com altitude ^[a] (adaptado).....	6
Figura 2 – Esquema do transporte a longa distância de aerossóis e gases. Poluentes emitidos por fontes naturais e antropogénicas ^[e]	11
Figura 3 - Escola Básica nº1 da Glória. À esquerda encontra-se uma imagem retirada do Google Earth e à direita uma foto tirada na altura da recolha de dados.....	19
Figura 4 - Escola Básica nº1 das Barrocas. À direita encontra-se uma imagem retirada do Google Earth e à esquerda uma fotografia tirada na altura da recolha de dados.	20
Figura 5 - Tubos para amostragem de NO ₂ por difusão passiva e respectivo suporte.	22
Figura 6 - Desenho esquemático dos componentes de um analisador de cromatografia gasosa com detector de chama ionizante.	25
Figura 7 - Meios de cultura sólidos utilizados para a determinação de UFCs.....	27
Figura 8 - Montagem do sistema de amostragem na escola da Glória. À esquerda o material que se encontrava dentro da sala e à direita o que se encontrava fora da mesma.	29
Figura 9 - Recolha de material particulado na escola da Glória.	30
Figura 10 - Montagem realizada para recolher material particulado no exterior da escola das Barrocas.	30
Figura 11 - Curvas de distribuição do ácido carbónico, do hidrogenocarbonato e do ião carbonato em função do pH.....	32
Figura 12 - Montagem utilizada para determinar a massa de carbonatos em cada filtro.	33
Figura 13 – Esquema modificado do sistema de análise termo-óptico para determinação de CO, CE e CC. (Fonte: Cerqueira <i>et al.</i> , 2004).	36
Figura 14 – Analisador de cromatografia por permuta iónica do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.....	39
Figura 15 - Adaptação de um desenho esquemático dos componentes e dos fluxos líquido e gasoso num analisador de cromatografia por permuta iónica ^[m]	39
Figura 16 - Relação entre a quantidade de partículas colhidas pelo Tecora <i>Echo</i> PM e pelo sistema <i>Gent</i> no interior (A e C) e no exterior (B e D) de ambas as escolas.	42
Figura 17 - Relação entre a concentração de carbono total em amostras não acidificadas e em amostras acidificadas às quais foi adicionada a concentração de carbonatos, no interior (A e C) e no exterior (B e D) de ambas as escolas.	43

Figura 18 - Balanço iónico entre a quantidade de catiões e aniões entre cada amostra no interior (A e C) e exterior (B e D) de ambas as escolas.	45
Figura 19 – Comportamento típico da concentração de CO ₂ no interior da escola da Glória e no interior da escola das Barrocas.	46
Figura 20 - Concentração média de NO ₂ em quatro salas e no exterior de cada escola (A e B).	48
Figura 21 - Concentração de unidades formadoras de colónias (UFC) no interior e no exterior de cada escola. O valor máximo admissível por lei (VMA) está assinalado nos gráficos.	51
Figura 22 - Evolução da concentração de PM ₁₀ durante o período de amostragem no interior e no exterior de ambas as escolas (A e B) durante o período de amostragem.	52
Figura 23 - Concentração de carbonatos no interior relativamente à encontrada no exterior em cada uma das escolas (A e B), durante o período de amostragem.	54
Figura 24 - Contribuição das fracções carbonatos, carbono orgânico e carbono elementar para a concentração de carbono total de cada uma das amostras da escola da Glória, interior (A) e exterior (B).	55
Figura 25 - Contribuição das fracções carbonatos, carbono orgânico e carbono elementar para a concentração de carbono total de cada uma das amostras da escola das Barrocas, interior (A) e exterior (B).	56
Figura 26 - Concentração de material inorgânico solúvel no interior e no exterior de ambas as escolas (A e B).	57
Figura 27 - Percentagem da contribuição média de cada um dos iões analisados na escola da Glória (A e B) e na escola das Barrocas (C e D).	58
Figura 28 - Relação obtida entre a concentração de nitrato de sódio e a absorvância lida no espectrofotómetro.	iv
Figura 29 - Recta de calibração do MCM com o MBS.	vii
Figura 30 - Exemplo de calibração do analisador de CO ₂	viii
Figura 31 - Gráfico obtido no terminal durante a aquisição de dados relativos à quantidade de massa de carbonatos para o Padrão [1].	x
Figura 32 - Representação das rectas de calibração referentes ao sinal fornecido pelo terminal em função da concentração de várias soluções-padrão, para cada um dos iões analisados.	xi

1. CAPÍTULO I – Introdução

1.1. Enquadramento do tema

Com o aumento da industrialização e do tráfego automóvel que se tem vindo a verificar nas últimas décadas, a qualidade do ar ambiente em espaços abertos, tem vindo a ser foco de interesse. Devido a este interesse, campanhas de monitorização são realizadas cada vez com mais frequência e de forma sistemática, de maneira a garantir que a legislação nacional e internacional, relativamente à emissão de poluentes para a atmosfera e de qualidade do ar é cumprida. No entanto, grande percentagem do tempo de vida do ser humano é passado em ambientes interiores, sejam eles casas de habitação, escolas ou outros edifícios público/privados.

Um estudo realizado há quase duas décadas, concluiu que um habitante urbano passa em média cerca de 87% do seu tempo em ambientes interiores e uns meros 6% em ambientes exteriores [Jenklins *et al.*, 1992]. Regra geral, as populações tendem a acreditar que o ar que se respira no interior de edifícios é mais despoluído e mais saudável que o ar ambiente exterior. Surge então a questão de saber se de facto o ar que respiramos no interior é realmente mais limpo que o do exterior, isto é se ele é livre dos contaminantes atmosféricos do ar ambiente exterior que nos envolve.

A maioria das campanhas de medição de poluentes atmosféricos são realizadas ao ambiente exterior em estações de qualidade do ar. Nestes casos, as concentrações obtidas para determinados poluentes podem não ser bons indicadores das concentrações que existem no interior, porque desprezam fontes de emissão que existem exclusivamente em ambientes interiores [Wallace *et al.*, 1997].

A avaliação do risco real que resulta da exposição da comunidade a contaminantes atmosféricos, deveria incluir medições de poluentes em todos os micro-ambientes a que cada indivíduo está exposto, mas devido à multiplicidade de características dos diferentes ambientes de exposição tal situação não é prática nem exequível. O desafio está em definir quais os micro-ambientes que devem ser analisados de forma a fornecer dados que facilitem o processo de avaliação da qualidade do ar interior e conseguir então, realizar uma estimativa da exposição de cada indivíduo. O cenário mais comum é fazer uma análise comparativa entre ar interior e ar exterior. No entanto, a dúvida acerca da fiabilidade em estimar a exposição a poluentes no interior a partir de concentrações medidas no exterior persiste [Morawska *et al.*, 2001].

O estudo ao ar ambiente interior em ambientes escolares é bastante relevante e requer uma atenção especial devido à sensibilidade potencial dos seus ocupantes.

A preocupação com a Qualidade do Ar Interior (QAI), também tem vindo a aumentar e começa a ser contemplada pelos organismos/entidades internacionais e nacionais. Em 1979, a Organização Mundial de Saúde (OMS) apresentou um relatório chamado “Health aspects related to indoor air quality”, onde são referidas as crescentes preocupações com os poluentes e as fontes emissoras interiores [WHO, 1979]. A nível europeu, a DG SANCO (Directorate-General for Health and Consumer Protection), criou um plano de acção para 2009-2012, onde a avaliação de QAI é contemplada de forma assumida, com o objectivo de melhorar a QAI ^[a].

Para avaliar até que ponto as concentrações de determinados poluentes e níveis de temperatura têm a capacidade de causar algum tipo de influência no desempenho académico e na frequência escolar de várias crianças, Mendell e Heath (2005), realizaram um estudo que sugeriu que, por exemplo, concentrações de dióxido de azoto elevadas no interior das salas de aula, estavam relacionadas com uma diminuição da frequência escolar e que elevadas concentrações de dióxido de carbono, estavam relacionadas com uma diminuição do desempenho escolar. Através de uma análise a estudos efectuados anteriormente sobre o mesmo assunto, eles concluíram que, regra geral, a qualidade do ar no interior das salas de aula é baixa e que esta realidade afecta de forma negativa a prestação académica dos estudantes devido principalmente, aos efeitos prejudiciais na saúde.

Devido às grandes taxas de ocupação, durante períodos diários médios de cerca de 6-9 horas e à sensibilidade dos ocupantes, os edifícios escolares são talvez os edifícios com mais relevância para fazer um estudo de caracterização da qualidade do ar interior.

1.2. Objectivos e Metodologia

Foram seleccionadas duas escolas da cidade de Aveiro, uma com um ambiente de fundo tipicamente urbano e outra situada nos subúrbios da cidade, com um fundo que possui algumas características rurais.

Em cada escola foi seleccionada uma sala para ser representativa do ambiente interior onde foram instalados trens de amostragem de recolha de material particulado (PM₁₀), para recolha do ar ambiente. No exterior foram instalados trens semelhantes, para que simultaneamente se caracterizasse o ar ambiente exterior. Em cada um dos estabelecimentos de ensino o período de amostragem foi de sensivelmente duas semanas (15-17 dias).

[a] http://www.rand.org/pubs/technical_reports/2008/RAND_TR570.pdf

Para fazer uma caracterização da Qualidade do Ar Interior/Qualidade do Ar Exterior (I/E), foram analisados vários parâmetros. Foi analisada a concentração e composição de material particulado (PM₁₀), determinando as quantidades de carbonatos (CC), as fracções orgânica (CO) e elementar (CE) do carbono total (CT) e as concentrações de alguns compostos inorgânicos solúveis. Foram também recolhidas (de forma passiva) e analisadas amostras de dióxido de azoto (NO₂) e de compostos orgânicos voláteis (COVs). Foram ainda efectuadas amostragens de material microbiológico (bactérias e fungos) e medidos os parâmetros de conforto (temperatura, humidade relativa e concentração de CO₂).

1.3. Referências a estudos prévios

Têm sido realizados vários estudos sobre exposição humana a poluentes atmosféricos nas três últimas décadas.

No final da década de 70, Moschandreas *et al.*, fizeram uma compilação de vários artigos, fornecendo um resumo de rácios entre concentrações de poluentes no interior e concentrações dos mesmos poluentes no exterior. Estes autores, através de medições próprias, chegaram à conclusão que a concentração total de partículas suspensas era mais elevada no interior de residências do que no interior de edifícios de escritórios.

Concentrações de NO₂, COVs totais, formaldeído (HCHO), PM₁₀ e partículas de amianto foram medidas por Cavallo *et al.* (1993). O estudo deles envolveu dez escolas com ventilação natural (através de janelas e portas) e sete edifícios de escritórios com instalação de ar condicionado. Eles concluíram que as concentrações médias de NO₂, de PM₁₀ e de partículas de amianto no interior das escolas eram aproximadamente as mesmas que as concentrações medidas no exterior.

Em 1999, McCann *et al.*, fez uma análise sobre o impacto da poluição gerada pelo tráfego automóvel no interior e no exterior de vários estabelecimentos comerciais. Os gases que foram monitorizados foram o monóxido de carbono (CO), o dióxido de enxofre (SO₂), dióxido de carbono (CO₂), o óxido nítrico (NO) e VOCs totais. Com este estudo, eles chegaram à conclusão que as concentrações dos poluentes medidos no interior dos estabelecimentos eram significativamente inferiores às que se registavam no exterior, transmitindo uma indicação clara do papel atenuante que os edifícios podem ter na protecção contra poluentes atmosféricos.

Durante a última década, surgiu um estudo mais pormenorizado realizado por Lee e Chang (2000), que envolveu medições de humidade relativa (HR), CO₂, SO₂, óxido de azoto (NO),

dióxido de azoto (NO₂), PM₁₀, HCHO e contagem bacteriana. Este estudo foi realizado em cinco escolas de Hong Kong que possuíam ventilação artificial através de aparelhos de ar condicionado ou ventoinhas de tecto. O objectivo das análises de Lee e Chang era avaliar o cumprimento ou não da legislação em vigor. Eles destacaram as concentrações de PM₁₀ e as concentrações de CO₂, como sendo os compostos mais preocupantes. No que diz respeito, por exemplo às concentrações de PM₁₀, eles concluíram que a média de concentrações de material particulado inalável no interior das salas de aula, ultrapassava em várias ocasiões o valor legislado e que o máximo de concentração atingido excedeu aproximadamente em 1000 µg.m⁻³ o valor de exposição máximo aconselhado. Em relação às concentrações de CO₂, eles observaram que o limite imposto de 1000 mg.m⁻³, era várias vezes excedido em salas que possuíam sistema de ar condicionado e ventoinhas de tecto, sugerindo uma ventilação bastante deficiente. Durante o período de ocupação, ou seja durante o período de aulas, as concentrações de CO₂ atingiram 5900 mg.m⁻³.

Relativamente ao problema específico das partículas suspensas e a influência que elas podem ter nas concentrações de vários poluentes em ambientes interiores e exteriores, houve um estudo feito por Morawaska *et al.* (2001) em que foi investigada a relação existente entre material particulado suspenso no interior e no exterior de dezasseis residências localizadas nos subúrbios de uma cidade australiana (Brisbane). Eles concluíram que para condições normais de ventilação, a concentração de partículas suspensas no ar exterior poderia ser utilizada como indicador para fazer a previsão da concentração existente no interior num dado momento. No caso em que a ventilação existente é reduzida, eles concluíram que a mesma analogia não poderia ser utilizada.

No ano de 2003, Daisey *et al.*, fez uma compilação de estudos realizados referentes ao assunto em causa, e descobriu que apesar do facto de os poluentes medidos habitualmente no interior de edifícios cumprirem, regra geral, os limiares impostos normativamente, a exposição a poluentes verificada é suficientemente alta para poder existir uma relação entre a exposição e o desenvolvimento de problemas de saúde como a asma, as alergias e outras aflições respiratórias.

Estudos relativamente recentes vieram sugerir que uma fraca qualidade do ar interior pode levar a uma redução da prestação intelectual por parte dos ocupantes, reduzindo a sua capacidade de efectuar tarefas como cálculos, uso da memória e outras funções que necessitem concentração [Mendell and Heath, 2005; Shaughnessy *et al.*, 2006].

Referindo alguns estudos nacionais, Valente *et al.*, 2010, fizeram um estudo sobre a contribuição da massa de PM₁₀ recolhida no interior de salas de aula, em diferentes estações do

ano, para o total da exposição diária de crianças a PM_{10} . Os resultados obtidos indicaram que as concentrações de material particulado foram muito mais elevadas dentro das salas de aula do que no ambiente exterior. Observaram também alterações evidentes nas concentrações de PM recolhidas consoante a estação do ano, registando valores mais elevados no Verão. Relações feitas entre amostras recolhidas em dias de semana e em fins-de-semana sugeriram que a maioria das PM recolhidas no interior têm como fonte emissora a própria actividade humana.

Também no ano de 2010, Pegas *et al.*, realizaram um estudo em várias escolas da cidade de Lisboa para avaliar as concentrações interiores e exteriores de vários poluentes, como NO_2 , COVs (especificação) e carbonilos em 14 escolas. Parâmetros de conforto (T e HR), concentrações de monóxido e dióxido de carbono (CO e CO_2), COVs totais e material microbiológico foram também monitorizados. Os valores obtidos neste estudo indicam claramente que as concentrações de CO_2 e material microbiológico ultrapassam os valores impostos pela legislação portuguesa para QAI. A maioria dos COVs e dos carbonilos identificados apontam uma forte influência de fontes emissoras deste poluente nos ambientes interiores amostrados, devido a relações I/E superiores à unidade. Para o NO_2 , a relação I/E variou entre valores de 0.35 e 1.0 nunca excedendo a unidade.

2. CAPÍTULO II – Qualidade do Ar

Um adulto necessita em média, 14 kg de ar por dia, comparativamente a 1,4 kg de comida e 2 L de água. O composto ar é indispensável para a vida humana. Pode-se sobreviver durante 5 semanas sem comida, 5 dias sem água mas não mais de 5 minutos sem ar. O ar é essencial aos sentidos da visão, do olfacto e da audição, e a poluição a ele associada afecta os dois primeiros sentidos [Stern, 1977].

Não se pode iniciar um trabalho sobre qualidade do ar sem antes referir, em traços gerais, alguns factores que lhe estão associados, como a composição química e física da atmosfera e a identificação e caracterização do tipo de poluentes e respectivas fontes emissoras. Neste capítulo serão também referidos os principais impactos que a poluição atmosférica pode causar na saúde humana, em especial em grupos sensíveis como as crianças, os idosos e os pacientes com doenças crónicas. É também incluída uma abordagem à qualidade do ar no interior de edifícios e aos níveis nacionais legislados para a exposição humana a determinados poluentes em ambientes interiores.

2.1. Caracterização física e química da atmosfera

A atmosfera é uma espessa camada de gases que envolve o planeta Terra, cujas características físicas e químicas lhe conferem um efeito protector que permite a existência de vida. Não possui um limite externo definido, dissiminando-se no espaço até se encontrar completamente rarefeita. A atmosfera pode ser dividida em quatro camadas físicas: Troposfera, Estratosfera, Mesosfera e Termosfera. Esta divisão é atribuída ao perfil de temperaturas e às reacções químicas que se observam com a distância à superfície da crosta terrestre [Godish, 2004].

A figura 1 é um desenho esquemático das camadas que compõe a atmosfera e do perfil médio de temperaturas existente em cada uma delas.

A Troposfera é a camada mais próxima da superfície terrestre e atinge, em média, cerca de 10 km de altitude. Varia entre os cerca de 10 km na zona do equador e dos 8 km na zona dos pólos. É aqui que se encontra, aproximadamente,

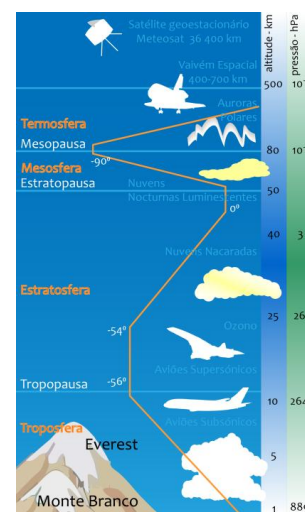


Figura 1 - Representação esquemática das camadas que constituem a atmosfera com indicação da variação do perfil de temperatura e pressão com altitude^[a] (adaptado).

[a] http://aprendegeografia.no.sapo.pt/recursos_radiacao_solar.html

80% da massa de gases que constitui a atmosfera. Verifica-se uma diminuição no perfil de temperatura com a altitude e é aqui que ocorrem todos os fenómenos meteorológicos. A zona limite desta camada é caracterizada por apresentar uma distribuição de temperaturas aproximadamente constante.

A Estratosfera caracteriza-se por possuir a camada de ozono (O_3), que protege todos os seres vivos da incidência dos raios ultra-violetas (UV), e devido à interacção química e térmica entre estes raios e os gases presentes, observa-se um aumento da temperatura desde os $-54^{\circ}C$ até aos $0^{\circ}C$. É limitada inferiormente pela Tropopausa e superiormente, aos cerca de 50 km, pela Mesopausa, que é uma zona onde a temperatura é aproximadamente constante.

A Mesosfera, dos cerca de 50 km aos 80 km de altitude, é a camada mais fria da atmosfera, onde a temperatura atinge cerca de $-90^{\circ}C$, porque, nesta zona, a absorção dos raios solares é muito fraca.

A Termosfera vai de aproximadamente 90 km até mais de 1000 km de altitude, não possuindo portanto um limite superior definido. É a camada mais quente da atmosfera e as temperaturas atingem mais de $1000^{\circ}C$, devido à absorção dos raios solares pelas moléculas de azoto (N_2), e de oxigénio (O_2), presentes.

Quimicamente, a atmosfera é composta por vários gases que se distribuem em concentrações distintas. Esta mistura gasosa pode ser dividida em dois grupos, um composto pelas substâncias que têm mantido a sua concentração ao longo dos milénios e outro grupo composto pelas substâncias cuja composição varia diariamente/sazonalmente. Na tabela 1 e 2, estão referidos os gases existentes, o grupo em que se inserem e a concentração que apresentam em média [Godish, 2004].

Tabela 1 - Gases atmosféricos com concentração constante.

Gás	Concentração (ppmv)
Azoto (N_2)	780 840.00
Oxigénio (O_2)	209 460.00
Árgon (Ar)	9 340.00
Néon (Ne)	18.18
Hélio (He)	5.24
Crípton (Kr)	1.14
Hidrogénio (H_2)	0.50
Xénon (Xe)	0.09

O azoto (N_2) é o gás mais abundante na atmosfera, mas apesar de constituir aproximadamente 79% da massa de gases, não possui influência directa nos processos químicos e biológicos que ocorrem. Este composto serve no entanto, como precursor das moléculas de nitratos (NO_3^-), que são indirectamente fundamentais a toda a vida terrestre, uma vez que estas moléculas são utilizadas pelas plantas para que ocorra a produção de aminoácidos, proteínas, ácidos nucleicos e clorofila.

Outro composto do qual dependem, directamente, todos os seres vivos, é o oxigénio (O_2). Com uma percentagem mássica de aproximadamente 21%, este constituinte da atmosfera foi aumentando de concentração, durante os milénios, devido aos processos fotossintéticos realizados maioritariamente, pelas plantas verdes. Este aumento deu um carácter oxidativo à atmosfera [Stern *et al.*, 1984; Seinfeld e Pandis, 1998]. Um outro papel fundamental do oxigénio na atmosfera é ser um contribuinte directo para a formação de ozono (O_3), mecanismo que ocorre maioritariamente, na estratosfera, por fotodissociação das moléculas de oxigénio presentes. Os átomos livres formados, vão combinar-se com outras moléculas de oxigénio presentes e formar o ozono.

Os restantes gases cujas variações de concentração são pouco expressivas, ocorrem em quantidades significativamente inferiores às mencionadas anteriormente para o N_2 e para o O_2 e pertencem ao grupo dos chamados gases nobres (Árgon, Néon, Hélio, Criptón, Hidrogénio e Xénon). Estes gases são considerados inertes, ou muito pouco reactivos, e portanto não se considera que interfiram, de forma significativa, nos processos químicos existentes.

Tabela 2 - Gases atmosféricos com concentração variável.

Gás	Concentração (ppmv)
Vapor de água (H_2O)	0.1 – 30 000.00
Dióxido de Carbono (CO_2)	360.00
Metano (CH_4)	1.72
Óxido Nitroso (N_2O)	0.33
Monóxido de Carbono (CO)	0.11
Ozono (O_3)	0.02
Amoníaco (NH_3)	0.004
Dióxido de Azoto (NO_2)	0.001
Dióxido de Enxofre (SO_2)	0.001
Óxido de Azoto (NO)	0.0005
Ácido Sulfídrico (H_2S)	0.00005

Relativamente aos gases que se consideram de concentração variável diária/sazonal, o constituinte que apresenta uma variabilidade de concentrações mais ampla é o vapor de água. Este composto muda rapidamente de fase, porque quando é arrefecido, condensa com facilidade, dando origem a massas de ar que possuem pequenas gotículas de água líquida. O vapor de água tem um papel fundamental no equilíbrio térmico do planeta Terra, uma vez que absorve parte da radiação emitida pela crosta terrestre, sendo por isso também considerado um dos principais gases que contribuem para o efeito de estufa [Godish, 2004].

2.2. Poluição Atmosférica

Como foi referido anteriormente, a atmosfera é composta por uma mistura de gases. Se o equilíbrio entre eles for alterado significativamente, a atmosfera pode tornar-se poluída podendo representar perigo para a saúde humana, para animais, para a vegetação, para o clima e para diversos materiais.

A contaminação da atmosfera é devido à emissão de compostos perigosos a uma taxa que excede a capacidade natural que ela possui para os transformar, precipitar, depositar ou diluir através do vento ou de outros movimentos do ar [Yassi *et al.*, 2002].

O conceito poluição indica algum nível de degradação, perda de qualidade e efeitos ambientais adversos, quer seja aplicado ao ar, à água ou ao solo.

Existem dois tipos de fontes que contribuem para a contaminação da atmosfera: fontes naturais e fontes antropogénicas, ou seja os poluentes podem ser emitidos através de processos naturais e principalmente devido às actividades humanas.

É importante compreender que a natureza também contribui para a poluição atmosférica chegando a causar, em alguns casos, problemas graves de qualidade do ar devido a fenómenos, como por exemplo, incêndios florestais de grandes dimensões, as poeiras do deserto, a actividade vulcânica entre outros. Em 1997, na ilha de Bornéu na Indonésia, deflagrou um incêndio que queimou mais de 97 mil Km², emitindo cerca de 2.5 biliões de CO₂ para a atmosfera ^[b]. Para além das fontes de emissão naturais já referidas, existem muitas outras como a erosão do solo/desagregação mineral; decomposição animal e vegetal; emissão de constituintes gasosos pelo solo e pelas superfícies aquáticas; hidrocarbonetos voláteis emitidos pela vegetação; pólenes e esporos de bolores e leveduras; *spray* marinho; alteração dos níveis de ozono (O₃) e óxidos de azoto (NO_x) devido a trovadas; alteração do O₃ estratosférico, entre outros. Este tipo de poluição

[b] <http://kabuldownload.webnode.com.pt/products/os-piores-desastres-naturais-da-historia/>

tem um impacto pouco relevante na saúde humana e bens, porque os níveis de poluentes associados com poluição natural são tipicamente baixos. As extensas áreas emissoras deste tipo de poluição situam-se normalmente afastadas dos grandes aglomerados urbanos e os fenómenos que provocam mais danos como incêndios, tempestades de areia e erupções vulcânicas são fenómenos que geralmente ocorrem durante intervalos de tempo finitos.

O problema da poluição atmosférica surgiu no momento em que o Homem descobriu o fogo. O fumo gerado a partir da combustão incompleta da madeira “amaldiçoou o Homem das cavernas e as gerações futuras” [Goddish, 2004]. Mais tarde, no século XIV a combustão do petróleo e a acentuada desflorestação aumentaram o problema da poluição atmosférica. Durante a Revolução Industrial do século XIX, começaram a delinear-se os níveis de poluição que ainda são característicos das cidades desenvolvidas e industrializadas dos tempos modernos. Um dos maiores desastres de poluição atmosférica com fonte antropogénica teve lugar em Bhopal, Índia 1984, quando uma nuvem tóxica, proveniente de uma fábrica de pesticidas, atingiu a cidade causando a morte a 20 000 pessoas e deixando feridas ou com problemas de saúde, outras 150 000 pessoas ^[c].

Os poluentes atmosféricos, gasosos ou particulados, dividem-se em duas categorias: os poluentes primários que derivam directamente de emissão por fontes naturais ou antropogénicas; e os secundários que têm origem na transformação dos poluentes primários através de reacções químicas dependentes das condições meteorológicas e/ou da existência de radiação solar [Alley *et al.*, 1998].

As fontes emissoras de poluentes primários podem ser móveis, como por exemplo veículos motorizados ou estacionárias, como por exemplo a chaminé de uma indústria (fonte pontual) ou um complexo industrial (fonte área). Podem ser ainda resultado (ou não) do processo de combustão, directas ou indirectas.

Os poluentes primários principais são os óxidos de azoto (NO_x), o monóxido de carbono (CO) e o dióxido de carbono (CO₂), os óxidos de enxofre (SO_x), os compostos orgânicos voláteis (COVs) e as partículas inaláveis (PM_{2.5} e PM₁₀).

Os poluentes secundários são diversos, por exemplo o O₃ que resulta de reacções fotoquímicas entre compostos de NO_x e COVs e outros como o ácido nítrico (HNO₃), o ácido sulfúrico (H₂SO₄) e peroxilacetilnitrato (PAN) podem ser referidos.

Pode observar-se na figura 2 um desenho esquemático do transporte a longa distância realizado pelos gases e pelo aerossol atmosférico, emitidos por fontes naturais e antropogénicas.

[c] http://www.greenpeace.org.br/bhopal/docs/Bhopal_desastre_continua.pdf

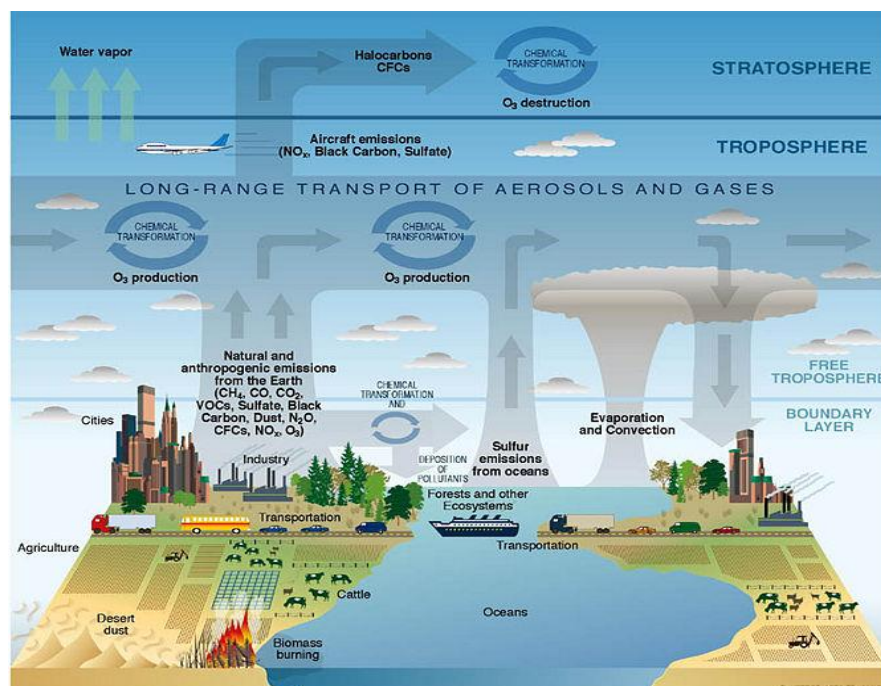


Figura 2 – Esquema do transporte a longa distância de aerossóis e gases. Poluentes emitidos por fontes naturais e antropogênicas^[d].

Segundo a Agência Europeia do Ambiente (AEA), as emissões de poluentes para a atmosfera têm vindo a diminuir nas últimas décadas na Europa, reduzindo os valores de exposição para substâncias, como por exemplo o SO_2 , o CO e compostos de NO_x . No entanto, exposição a poluentes como PM_{10} e O_3 apresentam níveis bastante preocupantes. Apesar de se verificar uma diminuição nos níveis de poluentes emitidos e de estes níveis estarem directamente ligados à qualidade do ar, uma redução nos níveis de emissão não significa necessariamente uma diminuição da concentração dos poluentes na atmosfera. Em relação ao controlo das emissões apenas 14 países europeus crêem ser capazes de cumprir os tectos impostos pela EU para os quatro poluentes específicos em 2010 [AEA, 2010].

Os poluentes atmosféricos podem ocorrer em qualquer uma das formas de matéria existentes: gasosa, sólida ou líquida. O material particulado pode representar ambas as fases sólida e líquida, porque quando uma partícula sólida se encontra suspensa num filme líquido é formado um constituinte chamado aerossol atmosférico. O termo aerossol foi criado por Shumauss em 1920 para designar este tipo de composto, que pode variar de forma e de tamanho. Por serem de constituição diversa, os aerossóis podem causar vários tipos de impactos adversos como afectar a visibilidade, a saúde humana, os materiais e o solo.

Os poluentes que se encontram na fase gasosa podem ser ácidos (SO_2 , SO_3 , NO_x e CO), halogéneos (Cl, F, Br) ou básicos como o NH_3 . Podem ainda encontrar-se na forma de vapores

[d] [http:// www.usgcrp.gov](http://www.usgcrp.gov)

orgânicos como COVs (C_6H_6 , CFCs, formaldeído e outros). Os que se encontram na fase líquida são geralmente líquidos inorgânicos (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl e HF). Relativamente ao material particulado, ele pode subdividir-se em material orgânico (hidrocarbonetos orgânicos policíclicos, dioxinas e outros), material inorgânico solúvel (sais, ácido ou bases) e em material mineral (metais pesados: Cd , Pb , Cr e outros; fibras de amianto, vidro rocha, silicatos e outros).

Embora sejam mais facilmente detectáveis, em termos de massa, as partículas representam apenas cerca de 10% das emissões antropogénicas, porque a maioria dos poluentes encontra-se na fase gasosa [Godish, 2004].

POLUENTES EM FASE GASOSA

Os óxidos de azoto (NO_x) assumem um papel relevante nos processos fotoquímicos e são formados por monóxido de azoto (NO) e por dióxido de azoto (NO_2). O NO é um gás incolor, inodoro e pouco tóxico. O NO_2 é um composto gasoso com uma tonalidade acastanhada e é facilmente detectado devido ao seu odor característico. É um forte oxidante e extremamente corrosivo. Entre as fontes emissoras destes poluentes estão fontes naturais e antropogénicas. As transformações microbiológicas que acontecem ao nível dos solos e as descargas eléctricas durante uma tempestade, são exemplos de fontes naturais emissoras de compostos de NO_x . Entre as fontes antropogénicas estão principalmente a queima de combustíveis fósseis na indústria e nos transportes. Em ambientes urbanos, os transportes rodoviários são as principais fontes emissoras destes compostos, podendo as concentrações atingir níveis bastante elevados quando o fluxo rodoviário é intenso (horas de ponta), em túneis e em estradas estreitas com edifícios altos de ambos os lados que promovem o empobrecimento da dispersão do poluente [Derwent, 1999]. A emissão de NO_x ocorre maioritariamente sob a forma de NO (cerca de 90%), o NO_2 forma-se devido a reacções de oxidação entre o NO e compostos oxidantes presentes na atmosfera. Para além de provocarem vários efeitos adversos na saúde humana, como vai ser abordado mais adiante, os compostos de NO_x também provocam crescimento retardado e danos nos tecidos vegetais, contribuem para a formação de chuvas ácidas e danificam materiais naturais ou sintéticos.

O monóxido de carbono (CO) é um gás incolor, inodoro e tóxico que resulta, basicamente, da combustão incompleta de combustíveis fósseis e das emissões provenientes de veículos motorizados. Estes compostos também podem ser formados devido à oxidação de poluentes de origem orgânica, como por exemplo o metano. O CO é um poluente cujas concentrações são

bastante baixas em locais relativamente afastados das fontes emissoras, porque é emitido junto ao solo e dilui-se rapidamente na atmosfera. Apesar de apresentar níveis relativamente baixos na atmosfera este poluente apresenta alguns riscos para a saúde humana.

O dióxido de carbono (CO_2) é também um poluente gasoso de destaque, que é gerado a partir da queima de compostos orgânicos e também é produzido através de processos de respiração humana, animal, de microrganismos e plantas. Este poluente possui a característica de ser consumido aproximadamente nas mesmas quantidades em que é produzido, devido aos processos fotossintéticos desenvolvidos pelas plantas que transformam moléculas de CO_2 em moléculas de O_2 , que são necessárias para os processos de oxidação realizados por todos os seres vivos. Desde a Revolução Industrial que devido à acentuada desflorestação e às emissões cada vez mais elevadas as concentrações médias no ar ambiente deste composto subiram ligeiramente. Segundo um relatório do GEO4 as concentrações de CO_2 têm sofrido um aumento anual de cerca de 100 ppm desde o período pré-industrial até aos tempos modernos [GEO4, 2007].

Outro poluente que se encontra em fase gasosa é o dióxido de enxofre (SO_2), que é um gás incolor, solúvel em água e inodoro a baixas concentrações, porque quando ocorre em concentrações elevadas possui um odor forte bastante característico. Este poluente pode ser emitido a partir de fontes naturais, como erupções vulcânicas ou descargas eléctricas na atmosfera, ou a partir de fontes antropogénicas, como a queima de combustíveis fósseis pela indústria e, em quantidades relativamente baixas, pela queima de combustíveis fósseis em veículos a diesel. Através de reacções químicas que ocorrem entre o SO_2 e o O_2 , na presença de vapor de água, forma-se ácido sulfúrico que contribui para a formação de chuvas ácidas. O SO_2 provoca alterações nos processos metabólicos realizados pelas plantas (ex: afecta o crescimento e a actividade fotossintética), provoca-lhes o aparecimento de necroses e o aumento da sensibilidade ao gelo e aos parasitas. O SO_2 promove também a corrosão, envelhecimento e degradação dos edifícios.

O ozono (O_3) é um composto que existe em quantidades abundantes na estratosfera, onde tem o papel fundamental de limitar a quantidade de raios UV que atingem a superfície terrestre, mas quando ele existe em quantidades consideráveis na troposfera torna-se um composto nocivo para a saúde humana, afectando também as plantas provocando-lhes manchas nas folhas e atraso no crescimento, quando a exposição ocorre a partir de determinada concentração durante um período de tempo suficiente. Relativamente a efeitos em materiais, o O_3 pode provocar degradação em vários tipos de materiais, como por exemplo na borracha. Em

ambientes urbanos, as borrachas dos limpa pára-brisas dos veículos, tendem a perder a flexibilidade e a quebrar facilmente devido às concentrações de O₃ existentes.

Os COVs são constituídos por vários átomos de carbono e de hidrogénio e os mais comuns são a acetona (tintas, revestimentos, acabamentos, solventes e outros), os hidrocarbonetos alifáticos (tintas, adesivos, gasolina, fontes de combustão e outros), os hidrocarbonetos aromáticos (fontes de combustão, tintas, adesivos, gasolina, linóleo, revestimento de paredes e outros), os solventes clorados (artigos de limpeza ou de protecção de tapeçarias e carpetes, tintas, solvente de tintas e outros) e os terpenos (desodorizantes, agentes de limpeza, polidores, fumo do cigarro entre outros) ^[e].

POLUENTES EM FASE PARTICULADA

Tal como acontecia com os poluentes em fase gasosa, o material particulado (PM) pode também ter origem natural ou antropogénica. Algumas fontes emissoras naturais são a actividade vulcânica, o *spray* marinho, a acção do vento sobre a superfície terrestre e os incêndios florestais. Exemplos de fontes emissoras de partículas antropogénicas são a queima de combustíveis fósseis, processos industriais variados, os veículos motorizados, actividades de construção civil e actividades agrícolas. Para caracterizar fisicamente as partículas é fundamental analisar parâmetros como a massa, a dimensão, o número, a concentração, as propriedades ópticas e a composição química.

As PM existem em variadas formas e tamanhos para os quais os termos raio e diâmetro não fazem sentido e então, houve a necessidade de uniformizar a sua caracterização relativamente às características dimensionais. Considera-se como unidade de medida o diâmetro aerodinâmico equivalente (DAE), que depende das propriedades físicas e não da geometria das partículas. O DAE equivale ao diâmetro de uma esfera de densidade unitária (1 g.cm⁻³), cuja velocidade de deposição é igual à da partícula considerada. As partículas possuem uma gama de dimensões variável podendo ir de alguns nanómetros até centenas de micrómetros [Seinfeld e Pandis, 1998].

Concentrações elevadas deste poluente causam efeitos negativos na saúde humana e em outras áreas, como por exemplo as partículas afectam as plantas quando se depositam nas suas folhas impedindo-as de realizarem a fotossíntese, podem influenciar o clima devido a absorverem e a difundirem a radiação solar, interferem no ciclo da água (formação de nuvens e nevoeiros) e

[e] <http://www.apambiente.pt/servicos/LaboratorioReferencia/Documents/Manual%20QAI%20APA%20Maio%202010.pdf>

causam corrosão de edifícios e materiais, promovendo o seu envelhecimento e degradação precoces ^[f].

O material microbiológico pode ter origem em aerossóis (vírus, bactérias, esporos de fungos, pólenes entre outros), em fontes vivas (seres humanos e animais infectados, cogumelos e bolores entre outros) ou em fontes inanimadas (água, solo, ar, etc.).

2.3. Impacto dos poluentes na saúde humana

É estimado que aproximadamente 20% do número total de doenças registadas em países industrializados possam ser atribuídas a factores ambientais e que os seres humanos mais afectados são os grupos vulneráveis como crianças, idosos, pessoas economicamente desfavorecidas e mulheres em idade reprodutiva. [Smith *et al.*, 1999].

Os poluentes referidos anteriormente podem causar efeitos adversos na saúde humana de forma directa ou indirecta. De forma directa, quando o poluente entra em contacto directo com o órgão afectado, como por exemplo irritação dos olhos ou do sistema respiratório. De forma indirecta, quando por exemplo, devido ao processo da respiração os poluentes entram na corrente sanguínea e são transportados a partir dos pulmões e do sistema gastrointestinal para outros órgãos do corpo humano. Neste caso os efeitos podem acontecer longe do órgão de contacto inicial, visto que os órgãos alvo não têm de ter necessariamente contacto directo com os contaminantes atmosféricos. As zonas do corpo humano mais afectadas pela poluição atmosférica são os olhos e os sistemas respiratório e cardiovascular.

POLUENTES EM FASE GASOSA

O NO_x provoca lesões ao nível dos brônquios e dos alvéolos pulmonares, proporciona um aumento no que diz respeito à sensibilidade de um indivíduo a compostos alergénicos, pode provocar casos de bronquite crónica, enfisemas e edemas pulmonares se a exposição ocorrer a concentrações elevadas [Godoi *et al.*, 2009].

O CO possui uma afinidade com a hemoglobina do sangue cerca de 210 vezes superior à do oxigénio e devido a este factor, quando entra na corrente sanguínea, este poluente combina-se com a hemoglobina de forma irreversível reduzindo a capacidade de transporte de O₂ aos pulmões e aos restantes tecidos, diminuindo a capacidade respiratória chegando mesmo a causar asfixia. A transformação de hemoglobina em carboxihemoglobina em quantidade superior a 50%

[f] https://www.ccdrc.pt/index.php?option=com_content&view=article&id=260%3Afontes-e-efeitos-dos-poluentes-atmosfericos&catid=275%3AAr&Itemid=183&lang=pt

pode levar à morte. Elevadas concentrações de CO podem diminuir a percepção visual, a capacidade de trabalho e a destreza manual.

Níveis elevados de CO₂ estão relacionados com uma diminuição da capacidade mental e de raciocínio lógico, mas não é considerado um gás tóxico.

O O₃ pode provocar efeitos agudos e crônicos na saúde humana, ao nível dos aparelhos respiratório e cardiovascular e quando ocorre em concentrações elevadas no ar ambiente, pode provocar irritação nas mucosas dos olhos e das vias respiratórias.

Os COVs em concentrações suficientes podem causar problemas respiratórios crônicos e agudos, cancro do pulmão, vermelhidão dos olhos, secura das mucosas do nariz e da garganta, dores de cabeça, náuseas, tonturas e fadiga [Guo et al., 2004].

POLUENTES EM FASE PARTICULADA

A exposição a material particulado (PM) é provavelmente o factor com mais relevância no que diz respeito a efeitos na saúde humana em ambientes urbanos. Apesar de se ter notado um decréscimo da concentração de PM, desde que existem processos de monitorização, uma percentagem significativa das populações residentes em áreas urbanas estão expostas a níveis de concentração que excedem os valores limite impostos pela legislação em vigor na União Europeia.

As partículas cujo diâmetro é menor do que 10 µm (PM₁₀), são consideradas como fracção torácica, de acordo com a convenção internacional ISO7708 e quando entram no organismo, nem sempre os mecanismos de defesas existentes no corpo humano são capazes de as expulsar, podendo dar origem a patologias respiratórias [Lee *et al.*, 1999].

Os efeitos provocados por PM dependem da dimensão e das características físicas e químicas das partículas. As partículas mais finas (PM_{2.5}) podem servir como transportadoras de substâncias tóxicas para as vias respiratórias e devido à sua dimensão reduzida podem penetrar profundamente no sistema respiratório atingindo os alvéolos pulmonares conduzindo a dificuldades respiratórias e por vezes danos permanentes na saúde. A fracção PM₁₀ pode provocar vários tipos de problemas como por exemplo irritação nasal, tosse, bronquite ou asma.

Relativamente à exposição a material microbiológico, os sintomas incluem febres, fadiga, dores de cabeça e dores musculares. Geralmente os sintomas desaparecem cerca de 10-20 horas depois da exposição.

2.4. Qualidade do ar interior

Sob uma perspectiva histórica, as preocupações com a poluição atmosférica têm sido dedicadas sobretudo à poluição existente no ar ambiente exterior e têm sido desenvolvidos vários programas de controlo e vários estudos acerca desta temática. No entanto, é preciso considerar que a poluição atmosférica não está limitada apenas ao ar ambiente exterior, visto que uma quantidade significativa de emissão de poluentes pode ocorrer em ambientes ocupacionais, em residências, escritórios ou outros edifícios público/privados. Uma vez que em média, cerca de 87% do tempo de vida do ser humano é passado em ambientes interiores torna-se importante caracterizar e avaliar a qualidade do ar interior.

A Qualidade do Ar Interior (QAI) em edifícios depende de vários factores como a emissão de poluentes por fontes existentes no interior, a infiltração de poluentes existentes no ar exterior e a acumulação de poluentes devido a condições de ventilação deficientes. A definição dada pela ASHRAE (American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers) para QAI define o ar interior como ar em que não se verificam concentrações nocivas de contaminantes e em que uma quantidade substancial das pessoas expostas (> 80%) não apresente desagrado.

Relativamente a alguns parâmetros como temperatura, humidade relativa, CO₂ (taxa de ventilação), PM₁₀ e material microbiológico (bactérias e fungos), a ASHRAE recomenda alguns limites que se encontram na tabela 3.

Tabela 3 – Valores aconselhados para limites de exposição em ambientes interiores

Parâmetro	Valor recomendado	
Temperatura (°C)	Verão	23 - 26
	Inverno	20 - 23
Material microbiológico (UFC.m ⁻³)	Bactérias	500
	Fungos	300
Humidade Relativa (%)		30 - 65
CO ₂ (ppm)		1000
PM ₁₀ (mg.m ⁻³)		0.15

Para regulamentar a QAI é necessário definir algumas directrizes básicas, como a definição de concentrações máximas de exposição relativas a alguns poluentes em ambientes

interiores, a definição de taxas de renovação de ar (condições de ventilação) mínimas a observar em ambientes interiores, a definição de normas e/ou regulamentos de conforto térmico e ambiental no interior de edifícios, aliar as boas práticas de eficiência energética à protecção da saúde pública e ambiental, a indicação de materiais de construção adequados e a supressão de substâncias nocivas (amianto, solventes, tintas, vernizes, colas, etc.) [g].

Em Portugal, é através do Regulamento de Sistemas Energéticos de Climatização de Edifícios, RSECE, (D.L. 79/2006) que se encontram legislados valores máximos aceitáveis para a exposição humana a determinados poluentes em ambientes interiores. Na tabela 4 encontram-se os valores máximos aceitáveis (VMA) definidos pelo decreto-lei citado anteriormente.

Tabela 4 – Valores máximos aceitáveis para exposição em ambientes interiores (RSECE, 2006).

Parâmetro	VMA	
Temperatura (°C)	Variável	
Material microbiológico (UFC.m ⁻³)	Bactérias	500
	Fungos	500
Humidade Relativa (%)	30 - 70	
CO ₂ (mg.m ⁻³)	1800	
PM ₁₀ (mg.m ⁻³)	0.150	

[g] <http://www.apambiente.pt/servicos/LaboratorioReferencia/Documents/Manual%20QAI%20APA%20Maio%202010.pdf>

3. CAPÍTULO III – Metodologia e Equipamentos de Recolha e Análise

Neste capítulo serão identificados os locais seleccionados para realizar as amostragens necessárias ao caso de estudo. Serão também indicados os períodos de tempo em que foram feitas as recolhas, bem como as técnicas e equipamentos utilizados para recolher, analisar e caracterizar a qualidade do ar ambiente.

3.1. Local de amostragem

Para efectuar este estudo recolheram-se amostras em duas escolas básicas de duas freguesias da cidade de Aveiro. Foram seleccionadas a Escola Básica nº 1 da Glória (Figura 3), situada na Rua Gustavo Ferreira Pinto Basto (40° 38' 16.76"N; 8° 39' 09.85"O; elevação de 8 metros), para representar o ambiente urbano característico, visto que este estabelecimento de ensino se situa na marginal da Avenida 5 de Outubro, que apresenta uma quantidade de tráfego rodoviário bastante intenso.

Esta escola iniciou a sua actividade na década de sessenta e é constituída por dois blocos (A e B), contendo, cada um deles, seis salas de aula, que se encontram distribuídas em dois pisos. Existem ainda quatro gabinetes, uma biblioteca, um ginásio, um polivalente que foi adaptado a cantina e vários pequenos espaços para arrecadação. O estabelecimento está rodeado por um espaço exterior para convívio e lazer das crianças que o frequentam, que se encontra vedado por gradeamento e que possui alguma área coberta por telheiros ^[h].



Figura 3 - Escola Básica nº1 da Glória. À esquerda encontra-se uma imagem retirada do Google Earth e à direita uma foto tirada na altura da recolha de dados.

A segunda escola seleccionada foi a Escola Básica nº1 das Barrocas (Figura 4), pertencente à freguesia da Vera-Cruz, situada na Rua dos Andoeiros (40° 39' 0.09"N; 8° 38' 25.06"O; elevação

[h] <http://www.eb1-n1-gloria-aveiro.rcts.pt/escola.htm>

de 10 metros). Este estabelecimento foi escolhido por estar localizado nos subúrbios da cidade, num local com algumas características rurais, uma vez que está circundada por alguns campos agrícolas e outros que se encontram entregues ao abandono. O tráfego automóvel é reduzido e tem o seu pico nos horários de entrada e saída das crianças e pessoal docente e não docente da escola. A oeste da escola encontra-se um pequeno aglomerado de armazéns ($\approx 100\text{m}$) e em dois deles funcionam pequenas oficinas de pintura e reparação de veículos. É um estabelecimento relativamente recente, que iniciou a sua actividade no ano lectivo de 2000/2001 e é composto por um edifício de dois andares. Possui dez salas de aula, quatro no andar inferior e seis no superior, um gabinete para reuniões, uma sala de professores, uma cantina, uma biblioteca, um polivalente com balneários, um laboratório, uma sala multimédia, duas salas de trabalho diverso e vários espaços para arrumos. O espaço exterior não possui nenhuma zona coberta e é vedado, em toda a sua extensão por um gradeamento ^[i].



Figura 4 - Escola Básica nº1 das Barrocas. À direita encontra-se uma imagem retirada do Google Earth e à esquerda uma fotografia tirada na altura da recolha de dados.

Em cada uma das escolas foi designada uma sala para representar o ambiente existente. Na Escola Básica nº1 da Glória foi seleccionada uma turma do 3º ano que continha 25 alunos, cuja sala era no segundo piso do Bloco A. Na Escola Básica nº 1 das Barrocas a turma escolhida foi uma pertencente também ao 3º ano, cuja sala de aulas se encontra no segundo piso do edifício. Esta turma era composta por 24 elementos. Encontram-se referidas no anexo I, as dimensões e outras características físicas das salas que serviram de referência para a recolha de partículas efectuada nos estabelecimentos.

A escolha de cada uma das salas foi feita atendendo a alguns factores logísticos tais como segurança, mínimo transtorno causado ao normal funcionamento das actividades escolares e o fácil acesso a pontos de energia eléctrica.

A recolha de amostras, para posterior análise, teve a duração de sensivelmente duas semanas em cada um dos estabelecimentos, nomeadamente foi realizada de 14 de Abril de 2010

[i] <http://www.eb1-aveiro-n2.rcts.pt/>

a 29 de Abril de 2010 na Escola Básica nº1 da Glória e na Escola Básica nº1 das Barrocas foi realizada de 17 de Maio de 2010 a 8 de Junho de 2010.

3.2. Recolha e análise de amostras

Todas as amostras foram recolhidas em simultâneo no interior e no exterior de cada uma das escolas. Foram recolhidas amostras de dióxidos de azoto (NO_2) e compostos orgânicos voláteis (COVs) de forma passiva, amostras de material microbiológico através da técnica de borbulhamento em meio líquido e amostras de PM_{10} recorrendo a dois pares de sistemas de amostragem instalados no interior e no exterior de cada um dos estabelecimentos de ensino.

As análises efectuadas ao material particulado envolveram a quantificação da concentração de carbonatos (CC), analisados através de reacção com uma solução ácida, da concentração das fracções orgânica (CO) e elementar (CE) do carbono total (CT), através de um método termo-óptico e da concentração de material solúvel inorgânico, através de cromatografia por permuta iónica. Os poluentes recolhidos de forma passiva, NO_2 e COVs, foram devidamente extraídos e analisados, os primeiros por espectrofotometria e os segundos por cromatografia gasosa com detector de chama ionizante (CG-FID). O material microbiológico foi analisado através de contagem directa das unidades formadoras de colónias (UFC) que se foram desenvolvendo em meios de cultura específicos para bactérias e para bolores e leveduras respectivamente.

3.2.1. Parâmetros de conforto e CO_2

Foram medidos continuamente, durante o período de amostragem, parâmetros como a temperatura (T), a humidade relativa e os níveis de CO_2 registados no interior das salas de aula com um analisador portátil, Indoor Air IQ-610 Quality Probe (Gray Wolf® monitor). O analisador vinha acompanhado por um certificado de calibração fornecido pelos produtores, mas a calibração foi verificada antes da sua utilização recorrendo a *kits* comerciais.

3.2.2. Dióxido de Azoto

A recolha de NO_2 foi realizada em ambos os estabelecimentos por difusão passiva (tubos de Palmes). Foram distribuídos por várias salas e no exterior, amostradores contendo cada um deles, três tubos para recolha do poluente e um tubo para servir de branco.

Pode ver-se na figura 5, na imagem do lado esquerdo uma fotografia de tubos semelhantes aos utilizados e as redes de impregnação. Do lado direito está o referido amostrador que continha quatro tubos de difusão



Figura 5 - Tubos para amostragem de NO_2 por difusão passiva e respectivo suporte.

passiva no seu interior. Os tubos de difusão são de material acrílico e têm 7.1 cm de comprimento e 1.1 cm de diâmetro

interno. Cada tubo é encerrado por uma tampa de polietileno em cada uma das extremidades, onde são colocadas as malhas de aço inoxidável que servem de suporte à colheita do poluente.

O princípio deste método é a absorção do NO_2 pela trietanolamina (TEA) como ião nitrito para posterior análise recorrendo a espectrofotometria [Bhugwant and Hoareau, 2003].

Preparou-se então uma solução de TEA e acetona na proporção 1:1, para impregnação das redes.

Foram colocadas, dentro de cada tampa de cada tubo de difusão, três malhas de aço inoxidável (redes), sobrepostas, previamente lavadas e tratadas, que foram embebidas em 30 μL de solução de impregnação [Gair et al., 1991; Heal et al., 1999]. As redes não devem ser separadas das tampas, nem no momento da impregnação nem no momento da análise. Depois de realizada a impregnação com a solução absorvente, fecha-se o tubo na outra extremidade e, para evitar escorrências, mantêm-se os tubos na posição vertical durante alguns minutos, com a tampa que possui as redes voltada para baixo devidamente identificada.

No momento da amostragem, os tubos são introduzidos nos suportes com a tampa que não contém as redes voltada para baixo. Retira-se esta tampa e fixam-se os suportes a sensivelmente 1.50 m (interior) e 2.00 m (exterior) do nível do chão e deixam-se ficar durante, neste caso, uma semana, procedendo-se depois à sua análise.

A extracção do poluente foi efectuada e a solução obtida foi analisada por espectrofotometria na gama do visível (540 nm). Para determinar as concentrações de NO^2 seguiu-se o descrito em Fernandes (2007), com algumas adaptações.

MÉTODO EXPERIMENTAL DE ANÁLISE

Extraíram-se as amostras, removendo a tampa que não contém a superfície onde o poluente foi adsorvido (malhas de aço) e adicionando 5 mL de reagente combinado, composto por 20 partes de uma solução de sulfanilamida (1%) para uma parte de uma solução de N-1-naftiletileno diamina, NEDA, (0.14%), cujos métodos de preparação se encontram descritos no Anexo III.

Fechou-se novamente o tubo e agitou-se para promover a homogeneização da solução.

Aguardaram-se 20 a 30 minutos e leram-se as absorvâncias das amostras por espectrofotometria a 540 nm (comprimento de onda), usando uma célula de referência com água bidestilada para verificar o zero.

Cada uma das amostras era composta por três réplicas e um *branco*. Estes últimos foram extraídos de uma forma idêntica à das réplicas e os valores de concentração obtidos foram utilizados para eliminar fontes de erros de quantificação (Anexo III).

Previamente à leitura das amostras foram realizados padrões através de uma solução *stock* de nitrito de sódio (NaNO_2), com concentração conhecida. As absorvâncias de cada padrão foram lidas através de espectrofotometria (540 nm).

A partir dos valores obtidos foi possível construir uma recta de calibração de forma a relacionar a concentração dos padrões com as absorvâncias lidas (Anexo III).

MÉTODO DE CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE DIÓXIDO DE AZOTO NA ATMOSFERA

Por substituição directa na recta de calibração obtida, foi possível obter as concentrações em solução de cada amostra. Calculou-se a média das concentrações de NO_2 obtidas para cada uma das réplicas, e subtraiu-se o valor obtido para o *branco*.

Para o cálculo da concentração de NO_2 na atmosfera recorreu-se a uma equação baseada na primeira Lei de Fick, que estabelece que o factor determinante do movimento de difusão das moléculas é o gradiente de concentração presente na extensão do tubo amostrador (Atkins *et al.*, 1986). Segundo este autor, a equação que traduz o fluxo unidireccional do gás₁ no gás₂ é a seguinte:

$$F_1 = -D_{12} \times \frac{dC_1}{dz}$$

Onde, o parâmetro F_1 é o fluxo de gás₁ ($\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$), $-D_{12}$ é o coeficiente de difusão do gás₁ no gás₂ ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$), C_1 é a concentração do gás₁ no gás₂ (mol.cm^{-3}) e z é o comprimento do tubo de amostragem (cm).

No estudo em causa o coeficiente de difusão utilizado ($-D_{12}$), foi $0.154 \text{ (cm}^2.\text{s}^{-1}\text{)}$ que é o valor de referência encontrado na bibliografia para a difusão de NO_2 no ar (Palmes *et al.*, 1976).

A quantidade Q_1 (mol) ao longo do tempo t (s), para um tubo cilíndrico de comprimento z (7.1 cm), cuja área de secção é πr^2 ($r = 0.55 \text{ cm}$) é dada por:

$$Q_1 = F_1 \times \pi r^2 \times t$$

Substituindo F_1 e assumindo o gradiente de concentração do gás₁ ($C_1 - C_0$) ao longo do tubo de comprimento z , a concentração de NO_2 na atmosfera é dada por:

$$Q_1 = -D_{12} \times \pi r^2 \times t \times \frac{(C_1 - C_0)}{z}$$

Se a solução usada para absorver o poluente for eficiente, então a concentração C_0 será zero (Gair *et al.*, 1991).

Para eliminar possíveis fontes de erro de sobre estimação das concentrações de NO_2 no ambiente, realizaram-se *brancos*, que foram sujeitos aos mesmos procedimentos das amostras, excepto no momento de recolha, porque durante a recolha os tubos *brancos* permaneceram fechados e isolados do ar ambiente

Os valores de concentração de NO_2 ($\mu\text{g.m}^{-3}$) de cada amostrador foram calculados a partir da média das concentrações de cada uma das réplicas (tubos), às quais foi subtraído o valor médio de *branco* para minimizar possíveis fontes de erro (Anexo III). A concentração média no ar ambiente foi obtida a partir do par de amostradores instalados em cada sala e no exterior.

3.2.3. Compostos Orgânicos Voláteis

Esta análise foi efectuada para identificar alguns compostos orgânicos de elevado e baixo peso molecular.

A recolha destes compostos foi feita de forma passiva, recorrendo a amostradores da marca Radiello ^[j], próprios para a amostragem de COVs. Estes amostradores têm um enchimento de carvão vegetal activado que vai servir de adsorvente para o poluente em causa.

Em cada estabelecimento de ensino foram colocados dois amostradores no interior de quatro salas de aula, a cerca de 1.5 m do nível do chão e afastado no mínimo 1 m de qualquer porta ou janela e outros dois no exterior a uma altura de cerca de 2 m do nível do solo. Ficaram duas semanas expostos e depois foram guardados em ambiente refrigerado até à data de análise.

Os tubos colectores de COVs são cilindros de aço inoxidável com 60 mm de comprimento compostos por 530 ± 30 mg de carvão activado [Cocheo et al., 1996].

Os resultados obtidos para as concentrações de COVs são meramente indicativos, devido à quantidade reduzida de amostras, visto apenas se ter recolhido uma amostra em cada um dos estabelecimentos de ensino.

Para determinar as concentrações de alguns COVs, utilizou-se a técnica de cromatografia gasosa com detector de chama ionizante (GC-FID), que é uma técnica de cromatografia em coluna cujo eluente é um gás inerte em relação à amostra e à fase estacionária, que atravessa, a pressão constante, a coluna (fase estacionária) e arrasta a amostra em estudo até ao detector.

No esquema da figura 6 estão apresentados os componentes do sistema de cromatografia gasosa utilizado.

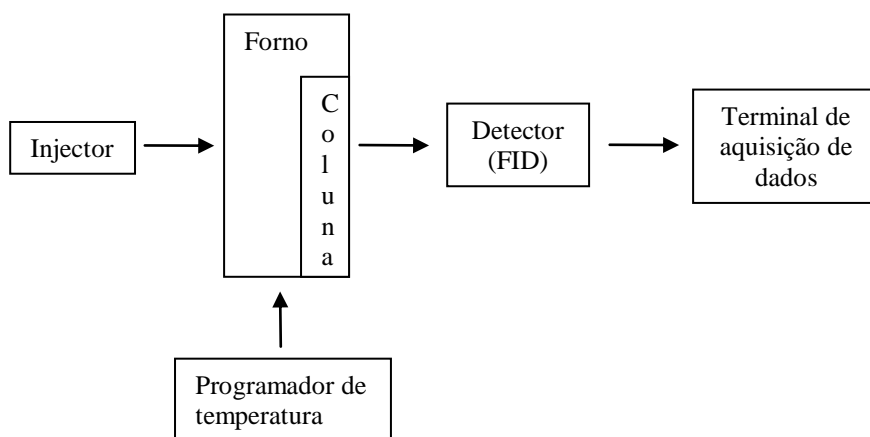


Figura 6 - Desenho esquemático dos componentes de um analisador de cromatografia gasosa com detector de chama ionizante.

[j] http://www.radiello.it/english/cov_chim_en.htm

MÉTODO EXPERIMENTAL DE ANÁLISE

As amostras foram extraídas em 2 mL de dissulfureto de carbono (CS_2) e analisadas através da técnica de cromatografia gasosa utilizando 2-fluorotolueno como padrão interno. Foi utilizado um cromatógrafo existente no Departamento de Ambiente e Ordenamento (DAO) da Universidade de Aveiro (Thermo Scientific Trace GC Ultra), associado a um detector de chama ionizante (GC-FID), usando azoto como gás de arraste a pressão constante (20 *psi*).

Usou-se uma coluna composta por dimetilpolissiloxano (0.2 mm de diâmetro interno, 50m de comprimento e 0.5 μm de espessura de filme). A coluna foi sujeita a um programa de temperaturas, multi rampa, constituído pelos seguintes passos: 50°C durante 5 minutos, aumento de 5°C por minuto até à temperatura de 80°C, aumento de 15°C por minuto até à temperatura de 135°C, aumento de 20°C por minuto até 220°C, temperatura que se mantém constante durante 20 minutos. Este programa de temperaturas tem o objectivo de promover a volatilização de diferentes compostos existentes na amostra. As temperaturas do injecto e do detector eram respectivamente 240 e 300°C. O sistema foi calibrado antes e durante o processo de análise com soluções padrão contendo todos os compostos presentes no CS_2 .

A identificação das diferentes espécies de COVs é baseada no tempo que cada composto demora a sair da coluna (tempo de retenção), comparando com o tempo de saída de um composto idêntico conhecido.

MÉTODO DE CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE COVs NA ATMOSFERA

Para determinar as concentrações de cada um dos compostos orgânicos voláteis identificados, foram seguidos os procedimentos de cálculo aconselhados pelos fornecedores da Radiello, que dispõe de uma tabela com valores de referência para vários compostos a determinada temperatura e pressão.

Só foram calculadas concentrações de compostos presentes na lista de constituintes fornecida pela Radiello, apesar de cromatograficamente ter sido possível a quantificação de outros COVs.

3.2.4. Microrganismos

Os microrganismos podem ser recolhidos através de variadas técnicas e equipamentos. Entre as técnicas mais importantes estão a sedimentação, o impacto sobre superfícies sólidas, a filtração e o borbulhamento em meio líquido [Buttner et al., 1997].

O método utilizado neste estudo foi o borbulhamento em meio líquido, de acordo com May e Harper, 1957 , cujo princípio é recorrer à força de inércia para retirar as partículas do ar ambiente, utilizando uma bomba de vácuo previamente calibrada (Anexo IV), a 2.50 L.min^{-1} . A amostragem decorreu durante 60 minutos, perfazendo um total de 150 Litros de ar colhidos.

Para além da bomba pré-calibrada, foi utilizado um quitasato, onde se introduziu uma solução extremamente rica em nutrientes, água peptonada a 0,1% (Anexo IV). Na cabeça do quitasato foi colocada uma rolha perfurada por uma pipeta de vidro, por onde o ar era aspirado. Este conjunto de elementos constitui uma “armadilha líquida”, podendo utilizar-se a solução obtida para semear meios de cultura sólidos para posterior contagem directa do número de unidade formadoras de colónias, (UFCs).

Foi efectuada uma amostragem no interior e outra no exterior de cada estabelecimento de ensino.

Na Escola da Glória realizou-se a recolha no dia 11 de Maio e na Escola das Barrocas foi no dia 18 do mesmo mês. O período de recolha das amostras no interior das salas decorreu durante o horário de normal funcionamento das aulas.

MÉTODO EXPERIMENTAL DE ANÁLISE

Depois de recolhidas as amostras, regressou-se ao laboratório, o mais rápido possível, para inocular as caixas de petri previamente preparadas com os respectivos meios de cultura, para o desenvolvimento de bactérias e de bolores/leveduras (Figura 7).



Figura 7 - Meios de cultura sólidos utilizados para a determinação de UFCs.

Os meios de cultura utilizados foram o TSA (Tryptic Soy Agar) para bactérias e o CRBA (Cooke Rose Bengal Agar – CRBA) para os bolores e a leveduras. O procedimento detalhado da preparação dos meios de cultura e da solução de água peptonada encontra-se descrito em anexo (Anexo IV).

O processo de inoculação dos meios de cultura foi feito através da técnica de membranas filtrantes, que envolveu a filtração, sob vácuo, de 5 mL de cada uma das amostras recolhidas através de uma membrana filtrante de polycarbonato (porosidade 0.45 µm) para reter as células bacterianas e os esporos de fungos. Antes de cada filtração as amostras são agitadas para promover a homogeneização do meio. A membrana é colocada em contacto com os meios selectivos específicos (TSA e CRBA) e fecha-se imediatamente a caixa de petri, isolando-a do ar ambiente.

Todo o procedimento é feito à chama para evitar contaminações e todo o material utilizado para recolha e para análise foi previamente esterilizado.

Foram efectuadas 5 réplicas para cada uma das amostras (interior/exterior) de cada um dos estabelecimentos de ensino. As caixas de petri foram acondicionadas num recipiente à temperatura ambiente que é adequada ao desenvolvimento de microrganismos.

Aguardou-se um período de aproximadamente 10 dias (incubação), durante os quais se foi efectuando a contagem directa de novas colónias.

MÉTODO DE CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE MICRORGANISMOS NA ATMOSFERA

O número de unidades formadoras de colónias por metro cúbico de ar amostrado obtém-se utilizando um processo de cálculo, demonstrado na seguinte equação:

$$\frac{UFC}{m^3} = \frac{\left(\frac{UFC}{Volume\ de\ extracção\ (mL)} \right) * Volume\ de\ aquisição(mL)}{Volume\ de\ ar\ amostrado\ (m^3)}$$

Para cada uma das réplicas calculou-se a média do número de unidades formadoras de colónias (UFC) desenvolvido durante o período de incubação. O volume de extracção foi de 5 mL, o de aquisição foi de 65 mL e o volume de ar amostrado foi de aproximadamente 0.15 m³.

Realizando este cálculo para cada uma das amostras recolhidas obtém-se valores indicativos dos níveis de contaminação microbiológica no interior e no exterior de cada uma das escolas.

3.2.5. PM₁₀

Para realizar a recolha de material particulado suspenso, foram montados dois pares de sistemas, um para recolher o ar interior, e outro para recolher o ar exterior. Em ambos os casos, as amostras foram recolhidas em filtros de fibra de quartzo Whatman, previamente lavados e tratados (Anexo I).

Durante o período de amostragem, os filtros eram recolhidos de manhã, antes do início das aulas e eram substituídos por filtros novos. Nos períodos de fim-de-semana, o filtro era deixado durante 48 horas a recolher em contínuo até à segunda-feira seguinte. Uma vez feita a recolha e a substituição, os filtros eram devidamente acondicionados em caixas de *petri* lavadas (Anexo I), transportados para o laboratório onde eram colocados num excicador para estabilizar o peso. Eram posteriormente pesados, e guardados numa arca congeladora que se encontra sensivelmente a -18°C para mais tarde serem efectuadas todas as análises previstas.

Os sistemas instalados para as recolhas interior/exterior (I/E) apresentam algumas variações de componentes. A título de exemplo, encontra-se no Anexo II a calibração feita para uma das bombas de vácuo utilizadas.

Para a recolha do ar interior, em ambas as escolas, foi utilizado um Tecora *Echo PM* ^[k], com uma cabeça de amostragem US EPA. O caudal de amostragem é controlado automaticamente e foi fixado em 1 m³.h⁻¹ (≈ 17 L.min⁻¹), de maneira a respeitar o método de referência EPA para recolha de PM₁₀.

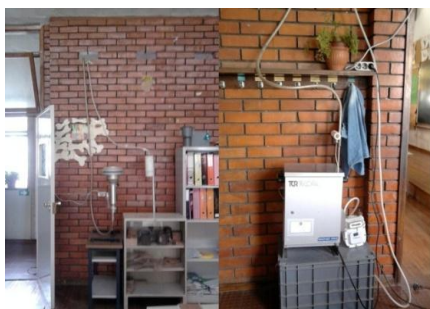


Figura 8 - Montagem do sistema de amostragem na escola da Glória. À esquerda o material que se encontrava dentro da sala e à direita o que se encontrava fora da mesma.

Em paralelo com o amostrador automático, foi montado um sistema constituído por uma cabeça de entrada *Gent* com diâmetro de corte 10 µm, com um porta-filtros no interior, um contador de gás seco (CGS), uma bomba de vácuo e tubagem variada para fazer as pontes entre os constituintes. Este conjunto foi operado a um caudal de sensivelmente 12 L.min⁻¹.

Na figura 8 pode observar-se a montagem que foi efectuada para a recolha do interior, estando do lado esquerdo representada a cabeça de entrada US EPA e o *Gent*, que se encontravam dentro da sala de aula e do lado direito pode ver-se o Tecora, o CGS e uma caixa que continha a bomba de vácuo e um enchimento de esferovite de modo a reduzir os níveis de ruído.

[k] <http://www.tecora.it/en/ambiente.php?sezione=prodottiesistemi#3>

Na escola das Barrocas, o sistema utilizado para a recolha de partículas no interior da sala de aula foi idêntico ao utilizado na escola da Glória.

No exterior os sistemas utilizados sofreram ligeiras alterações devido às condições existentes no próprio local de recolha e à avaria de um dos amostradores automáticos.

Na escola da Glória, para recolher amostras no exterior, foi utilizado um trem semelhante ao utilizado no interior, composto por um *Gent* com diâmetro de corte de 10 μm , com porta-filtros, CGS, bomba de vácuo e tubagem para ligações. Em paralelo montou-se o Tecora *Echo PM* com uma cabeça de amostragem europeia LVS 10 ^[1].



Figura 9 - Recolha de material particulado na escola da Glória.

Para estar de acordo com a norma EN 12341, o caudal de recolha imposto ao amostrador automático, para garantir a recolha de partículas com diâmetro inferior a 10 μm , foi de $2.3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ($\approx 38 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$).

Os equipamentos foram colocados em cima de um contentor, existente no local, com cerca de 2 metros de altura, como se pode ver na figura 9. Na imagem do lado esquerdo podem observar-se a cabeça de entrada *Gent*, que no caso da recolha de exterior se encontrava protegida da intempérie por um recipiente de plástico, e a cabeça de recolha PM_{10} . Na imagem do lado direito vê-se uma panorâmica da localização dos trens de amostragem.

Na Escola das Barrocas o sistema foi ligeiramente diferente, porque o Tecora *Echo PM* utilizado anteriormente na escola da Glória apresentou problemas técnicos e teve que ser enviado para reparação, levando a alguns problemas de logística no início da operação de recolha.

Procedeu-se à substituição do amostrador automático por uma bomba de vácuo em série com um contador de gás seco e uma válvula reguladora de caudal. É possível garantir a dimensão das partículas recolhidas, porque foi utilizada uma cabeça US EPA, como se pode observar na figura 10 e conseguiu garantir-se um caudal constante de $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, como é exigido pela norma dos métodos de referência.

O mesmo trem de amostragem usado no exterior da escola da Glória, composto pelo *Gent* com diâmetro de corte de 10 μm , com porta-filtros, contador de gás seco e bomba de vácuo foi utilizado para amostrar em paralelo no exterior das Barrocas.

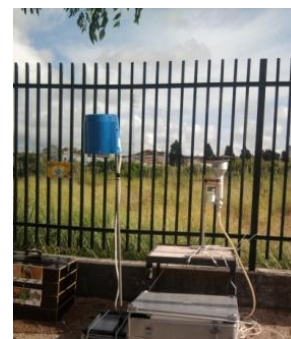


Figura 10 - Montagem realizada para recolher material particulado no exterior da escola das Barrocas.

[1] [http://www.tecora.it/en/pdf/linea_immissioni/IL%202.101.01%20\[Sampling%20Heads\]e.pdf](http://www.tecora.it/en/pdf/linea_immissioni/IL%202.101.01%20[Sampling%20Heads]e.pdf)

Foram utilizados dois amostradores de baixo caudal para que o material particulado recolhido permitisse a quantificação química dos diferentes constituintes que o compõe (fracção carbonosa e fracção solúvel).

Utilizaram-se, em ambos os estabelecimentos, pares de amostradores a funcionar em paralelo, tanto no interior como no exterior, para aferir se a relação quantidade (em massa) de partículas por m³ de ar amostrado, tinha um comportamento linear, quando se procedesse à comparação entre os dois sistemas distintos (*Tecora/Gent*), instalados no interior e no exterior.

Na tabela 5 encontra-se uma síntese dos equipamentos utilizados em cada local de amostragem, em ambas as escolas tanto no interior como no exterior.

Tabela 5 – Quadro síntese dos equipamentos utilizados para a recolha de PM₁₀ no interior e no exterior de cada estabelecimento de ensino

Local de amostragem		Equipamento utilizado
Escola da Glória	Interior	<ul style="list-style-type: none"> • Tecora <i>Echo</i> PM + cabeça de entrada PM₁₀ US EPA • “<i>Gent</i>” + porta-filtros + CGS + bomba de vácuo
	Exterior	<ul style="list-style-type: none"> • Tecora <i>Echo</i> PM + cabeça de entrada PM₁₀ Europeia • “<i>Gent</i>” + porta-filtros + CGS + bomba de vácuo
Escola das Barrocas	Interior	<ul style="list-style-type: none"> • Tecora <i>Echo</i> PM + cabeça de entrada PM₁₀ US EPA • “<i>Gent</i>” + porta-filtros + CGS + bomba de vácuo
	Exterior	<ul style="list-style-type: none"> • Bomba de vácuo + CGS + válvula + cabeça de entrada PM₁₀ US EPA • “<i>Gent</i>” + porta-filtros + CGS + bomba de vácuo

Para identificar alguns dos constituintes do material particulado recolhido realizaram-se três tipos de análises, utilizando porções conhecidas de filtro e recorrendo a diferentes métodos.

Os constituintes analisados foram os carbonatos (CO₃²⁻), o carbono orgânico (CO) e o carbono elementar (CE) e os compostos inorgânicos solúveis.

Estava prevista ainda a especificação de compostos poliaromáticos particulados (HAPs), mas por avaria do GC-MS destinado à sua análise, não foi possível a apresentação desse conjunto de resultados.

Os filtros amostrados com os Tecoras *Echo* PM juntamente com as cabeças US EPA e LVS europeia foram usados para as análises acima referidas. As amostras de PM₁₀ colhidas com o sistema *Gent* adaptado, destinam-se à análise dos HAPs após extracção com solúveis orgânicos.

CARBONATOS

Para determinar a concentração de carbonatos (CO_3^{2-}) no ar ambiente (interior e exterior), utilizou-se um sistema desenvolvido no Departamento de Ambiente e Ordenamento. Este sistema inclui, basicamente, quatro elementos que são: um medidor de caudal mássico, uma célula de reacção, um analisador de CO_2 e um terminal para aquisição de dados.

Para proceder à análise cortou-se uma porção de cada filtro com um *puncher* (diâmetro de 9 mm). Esta fracção de filtro foi posteriormente mergulhada em meio ácido de forma a provocar uma reacção química, que obrigasse à deslocação do equilíbrio gás/líquido, correspondente a CO_2 /água, para que todo o carbonato fosse libertado na forma de CO_2 , sendo então detectado pelo analisador.

A figura 11 traduz a relação entre o pH e a concentração relativa das três formas que este constituinte pode assumir que são: ácido carbónico (H_2CO_3), hidrogenocarbonato (HCO_3^-) e ião carbonato (CO_3^{2-}).

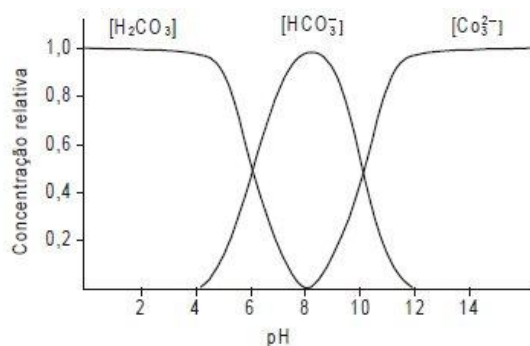
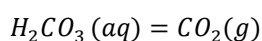
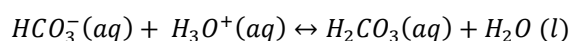
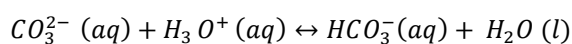


Figura 11 - Curvas de distribuição do ácido carbónico, do hidrogenocarbonato e do ião carbonato em função do pH.

Pode observar-se na figura que à medida que o pH vai aumentando, a concentração do ião carbonato em relação às outras duas formas aumenta também. Por outro lado, ao acidificar, ou seja, diminuindo o pH acrescentando uma solução ácida, a forma predominante é o ácido carbónico. As reacções químicas que ocorrem em solução acidificada são as seguintes:



Como se pode deduzir através das equações das reacções químicas, o ácido carbónico não é mais que dióxido de carbono (CO_2), dissolvido em água.

O ácido utilizado foi o ácido fosfórico (H_3PO_4) a 20%, porque é uma solução pouco volátil, representando por isso menos perigo para todo o sistema de análise a jusante do ponto de reacção.

A montagem do sistema utilizado para a análise dos carbonatos encontra-se na figura 12.

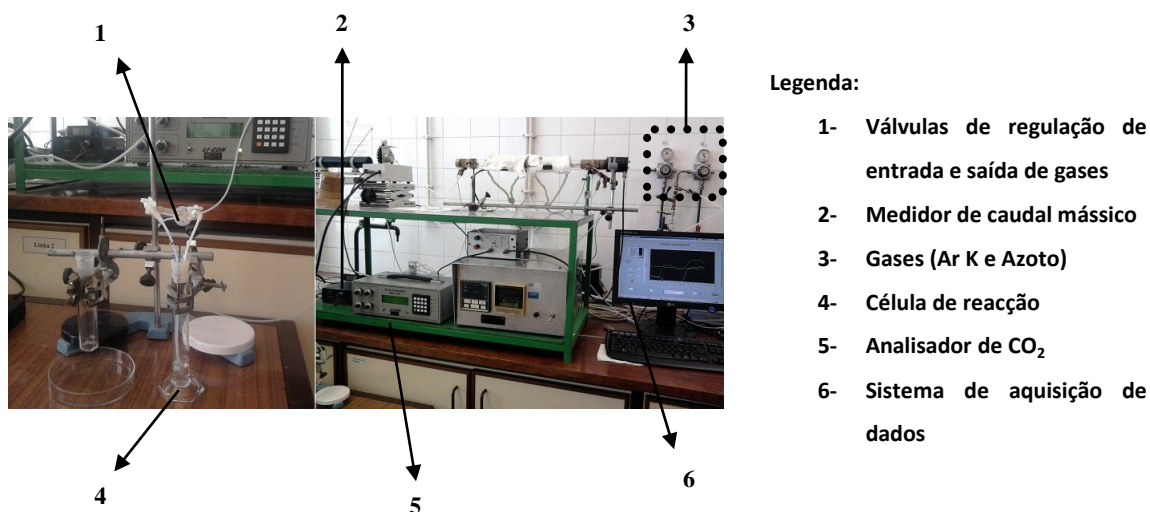


Figura 12 - Montagem utilizada para determinar a massa de carbonatos em cada filtro.

MÉTODO EXPERIMENTAL DE ANÁLISE

Experimentalmente, o método inclui a colocação de cerca de 15 mL de ácido num borbulhador limpo. O borbulhador é vedado com uma rolha que possui um porta-amstras e é atravessada por dois tubos interligados, um que permite a entrada de azoto (gás de arraste) e outro que proporciona a saída de gases até ao analisador. Estes tubos são controlados por duas válvulas que servem para promover a permuta entre um circuito longo (célula de reacção) e um curto (evitando a célula de reacção), que auxiliam no manuseamento do sistema. O filtro é colocado no porta-amstras e efectua-se uma purga ao sistema para eliminar o CO_2 adquirido no borbulhador (circuito longo). Quando a leitura no analisador for aproximadamente zero, faz-se passar o gás de arraste pelo circuito curto e deixa-se cair o filtro na solução ácida. Acciona-se a aquisição no terminal e depois de aguardar cerca de 3 minutos (tempo de reacção), muda-se para o circuito longo para que todo o CO_2 libertado por acção do ácido seja detectado pelo analisador [Almeida, 2009].

O caudal do gás de arraste utilizado foi aproximadamente $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Este caudal é definido segundo dois factores. O primeiro envolve a velocidade com que o gás chega ao analisador, o que determina o tipo de pico obtido, porque caudal deve ser suficiente para a formação de um pico definido no terminal de aquisição. O segundo factor condicionante do caudal utilizado é devido a um fenómeno que ocorre dentro da célula de reacção, porque se se utilizar um caudal muito elevado durante o período de purga do trajecto longo, as gotículas libertadas pela acção de borbulhamento no ácido, podem entrar em contacto com o filtro que se encontra no porta-amstras, dando desta forma início ao processo de acidificação fora do momento previsto.

O sistema de análise foi calibrado com soluções de carbonato com concentrações conhecidas existentes no laboratório. Foram impregnadas três porções de filtro com três padrões diferentes e verificou-se a fiabilidade do analisador de CO_2 , ao comparar a quantidade de massa calculada teoricamente com os valores obtidos experimentalmente (Anexo V).

MÉTODO DE CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE CARBONATOS NA ATMOSFERA

Para determinar a concentração de carbonatos no ar ambiente, utilizaram-se os valores fornecidos pelo analisador (volts), e através de um *template* de cálculo modificado e adaptado ao cálculo da massa total de carbono (μg), procedeu-se à determinação da massa de carbonatos em cada uma das amostras. A partir desta massa, estimou-se a quantidade de carbonato no filtro total. Para obter a concentração de carbonatos na atmosfera ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), dividiu-se o valor da massa pela quantidade de ar amostrado.

CARBONO ORGÂNICO E CARBONO ELEMENTAR

Para determinar a quantidade de Carbono Orgânico (CO) e de Carbono Elementar (CE), recorreu-se a um sistema automatizado desenvolvido no Departamento de Ambiente e Ordenamento. É um sistema de análise termo-óptico e o seu princípio de funcionamento está relacionado com a volatilização/oxidação de todo o material carbonoso a CO_2 acompanhado por um programa de temperaturas definido e pela transmitância de luz através do filtro que se pretende analisar [Pio *et al.*, 1994]. O programa de temperaturas permite a identificação do tipo de fracções diferentes que constituem o aerossol carbonoso e, devido à presença de um laser,

permite que o carbono que pirolisa durante o aquecimento seja contabilizado como pertencendo à fracção orgânica evitando desta forma sobrestimar a quantidade de carbono elementar.

O material carbonoso pode estar na forma de carbono elementar (CE), carbono orgânico (CO) ou carbonatos (CC).

Realizaram-se dois conjuntos de análises, o primeiro foi a análise das amostras tal e qual e o segundo foi a análise das amostras previamente acidificadas para minimizar a interferência de carbonatos na quantificação de CE e CO. As amostras acidificadas foram expostas a vapores de ácido clorídrico (HCl, 6M), durante aproximadamente 4 horas, para que ocorresse a libertação dos carbonatos existentes. Depois deste período de tempo as amostras foram transferidas para um excitador que continha pequenos boiões com hidróxido de sódio (NaOH) e ficaram expostas aos vapores libertados, durante uma noite. A finalidade deste processo é neutralizar qualquer excesso de ácido existente nas amostras para proteger o analisador de CO₂ dos vapores de HCl, por eles serem extremamente corrosivos.

Embora se verifique que na maioria das amostras de ar ambiente, as concentrações de carbonatos são pouco significativas, se não se acidificar as amostras de forma a libertar os carbonatos, introduz-se um erro de quantificação nas concentrações de CO e de CE.

O sistema de análise utilizado é composto por um forno de quazto com duas zonas de aquecimento distintas e cada uma destas zonas possui um termopar para monitorizar a evolução do perfil de temperaturas. Possui também um laser de hélio-néon (632,8 nm), ligado a um detector e a um transdutor. Associado ao laser está um pulsador (*chopper*), cuja função é eliminar as interferências que possam ocorrer devido à existência de outras fontes luminosas. Para detectar a quantidade de carbono existente nas diferentes fases de aquecimento, o sistema possui um analisador de CO₂, previamente calibrado (Anexo V). O programa de temperatura pretendido é imposto ao sistema através de um controlador de temperaturas. Para controlar o caudal dos gases (N₂ e O₂) que passam através do sistema de análise utiliza-se um medidor de caudal mássico e um rotâmetro. Para fazer a aquisição de dados utiliza-se um terminal informático que faz o registo a cada segundo de vários parâmetros como temperatura, caudal, concentração de CO₂, etc.

Na figura que se segue pode-se observar um desenho esquemático legendado de todo o sistema de análise e dos seus componentes.

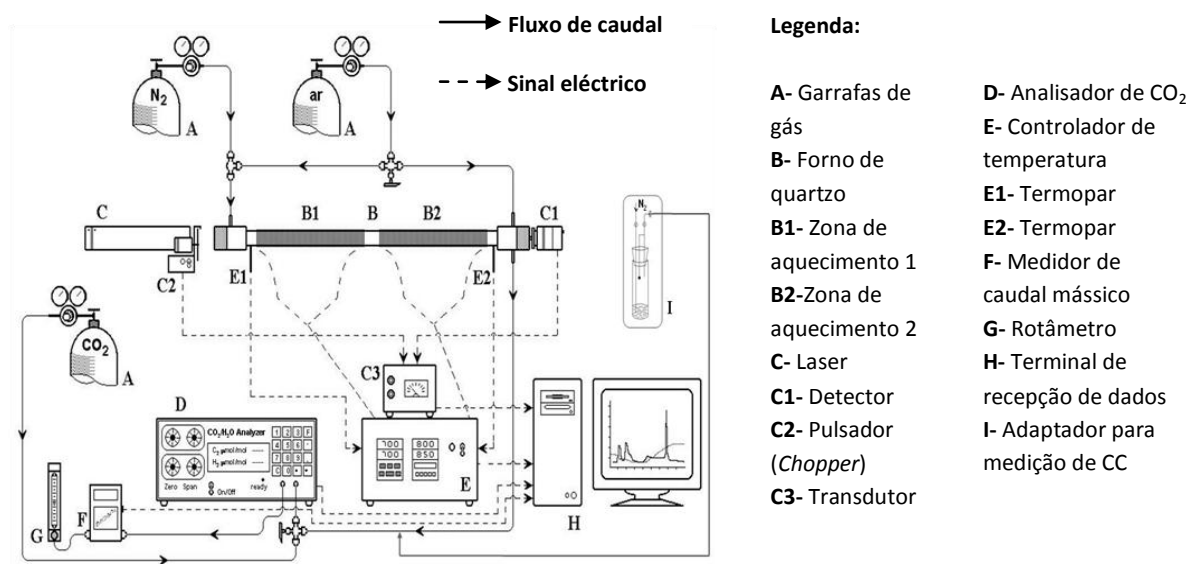


Figura 13 – Esquema modificado do sistema de análise termo-óptica para determinação de CO, CE e CC. (Fonte: Cerqueira *et al.*, 2004).

MÉTODO EXPERIMENTAL DE ANÁLISE

Experimentalmente, introduz-se uma porção do filtro num porta-amstras e coloca-se a unidade dentro do forno. Efectua-se uma purga ao sistema até que se leia *zero* no analisador, para eliminar quaisquer vestígios de CO₂ que tenham sido adquiridos no momento em que se abriu o forno para colocar no seu interior o porta-amstras. A aquisição de dados pode ser iniciada assim que a purga do sistema esteja concluída. Devido à existência de duas zonas distintas de aquecimento, a análise é feita em duas fases.

Na primeira fase, durante a zona de aquecimento 1, a amostra encontra-se num ambiente anóxico, isto é não existe presença de oxigénio e o gás de arraste é composto unicamente por azoto. Devido ao programa de aquecimento de temperaturas bem definidas a que está sujeita esta zona de aquecimento todos os compostos orgânicos de carbono são volatilizados e diferenciados nas suas fracções consoante a temperatura de volatilização. Simultaneamente, com a volatilização do carbono orgânico ocorre a pirólise de parte do mesmo. Pode-se verificar este fenómeno observando o comportamento do laser, uma vez que, devido à pirólise ocorre o enegrecimento do filtro o que faz com que o sinal transmitido pelo laser diminua.

A segunda fase inicia com a abertura de uma válvula que proporciona a entrada de ar no sistema de análise. O oxigénio vai juntar-se ao caudal de azoto existente e vai transformar a

atmosfera da primeira zona de aquecimento, previamente anóxica, numa atmosfera oxidante. Este factor, aliado a um novo aumento de temperatura promove a oxidação e a volatilização do carbono elementar.

Para diferenciar a quantidade de carbono elementar da quantidade de carbono pirolítico, formado a partir da volatilização do carbono orgânico do primeiro forno, monitoriza-se o processo de enegrecimento do filtro através da medição da intensidade da luz emitida pelo laser e transmitida pelo filtro, como foi referido anteriormente. A partir desta monitorização, pode-se diferenciar a quantidade de carbono pirolítico da quantidade de carbono elementar. A introdução de oxigénio no sistema de análise vai proporcionar a oxidação de todo o carbono presente (pirolítico e elementar), para que os valores de transmitância fornecidos pelo laser igualem os que se obteriam a partir de um filtro de quartzo limpo. No ponto em que o valor do laser atinge o valor de sinal igual ao inicial é o ponto de separação entre carbono pirolítico e carbono elementar [Castro, 1997]. Ou seja, considera-se que o carbono pirolítico é toda a massa de carbono contabilizada desde que se introduz oxigénio no sistema até que o valor da transmitância do laser atinja o seu valor inicial. A partir deste ponto, consideram-se os compostos carbonosos presentes como sendo massa de carbono elementar.

A zona de aquecimento 2 apresenta temperatura constante de 650°C e a atmosfera no seu interior é composta por ar e azoto. As paredes desta zona encontram-se revestidas por um catalisador (Óxido cúprico – CuO), que certifica a conversão de todo o material carbonoso a CO₂, podendo assim haver a garantia de que ocorreu a oxidação completa do carbono volatilizado na zona anterior.

MÉTODO DE CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO E CARBONO ELEMENTAR NA ATMOSFERA

Para determinar as concentrações de carbono na forma orgânica e na forma elementar, utilizaram-se os valores fornecidos pelo sistema de análise para cada uma das amostras e recorreu-se a um template de cálculo desenvolvido no departamento. Este *template* de cálculo faz a conversão do sinal fornecido pelo analisador de CO₂ (volt), em massa (µg). Ao valor obtido para amostra é subtraído o valor do branco. A concentração de CO e CE na atmosfera é dada por:

$$\text{Concentração } [\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}] = \frac{\text{Massa de carbono}_{\text{amostra}} - \text{Massa de carbono}_{\text{branco}}}{\text{Volume de ar amostrado}}$$

Como foi analisada apenas uma porção do filtro há a necessidade de estimar qual a massa de carbono existente na totalidade do filtro.

MATERIAL INORGÂNICO SOLÚVEL

Com o intuito de determinar a fracção de material solúvel inorgânico recorreu-se a um método cromatográfico.

A terminologia cromatografia designa um conjunto de métodos de separação, em que os compostos de uma mistura são distribuídos por duas fases, sendo uma estacionária e outra móvel. A fase estacionária pode ser sólida ou líquida e possui uma grande área de superfície para contacto. A segunda fase é um fluido inerte que arrasta os compostos e entra em contacto com a fase estacionária. A separação dos compostos dá-se devido às diferentes velocidades com que são arrastados os compostos pela fase móvel, após interacção com a fase estacionária [Pombeiro, 1998].

Existem actualmente vários métodos cromatográficos, mas para esta análise recorreu-se ao método de cromatografia por permuta iónica. O tipo de separação que acontece neste método é baseado nas tendências distintas, apresentadas pelos compostos iónicos ou ionizados da amostra, de efectuarem uma permuta com iões presentes na matriz estacionária, isto é, a separação acontece devido à competição entre os iões existentes na amostra e os contra-íões da matriz estacionária (apresentam o mesmo sinal), e os iões fixos da matriz estacionária (apresentam sinal oposto) [Pombeiro, 1998].

Basicamente o analisador utilizado é composto por um sistema integrado que inclui uma bomba de caudal regulável, uma válvula de injeção, uma coluna para permuta e um detector diferencial e um terminal de aquisição de dados.

A amostra é introduzida numa zona a montante da coluna de separação (fase estacionária), sendo arrastada em seguida pelo eluente (fase móvel) até que a separação dos componentes em zonas distintas seja efectuada. O detector diferencial de sinal mede concentrações instantâneas, ou seja, ele traduz a quantidade total de cada um dos constituintes analisados presentes nas amostras. Ao conjunto de sinais (picos) enviados pelo detector diferencial para o terminal de aquisição de dados chama-se cromatograma.

Foram usados dois analisadores, um para catiões e outro para aniões. Na figura 14 pode-se observar o cromatógrafo que foi utilizado, existente no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.



Figura 14 – Analizador de cromatografia por permuta iónica do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Para um maior esclarecimento sobre o funcionamento básico deste método encontra-se na figura 15 um esquema devidamente legendado dos componentes que constituem o cromatógrafo, bem como dos fluxos líquido e gasoso que ocorrem.

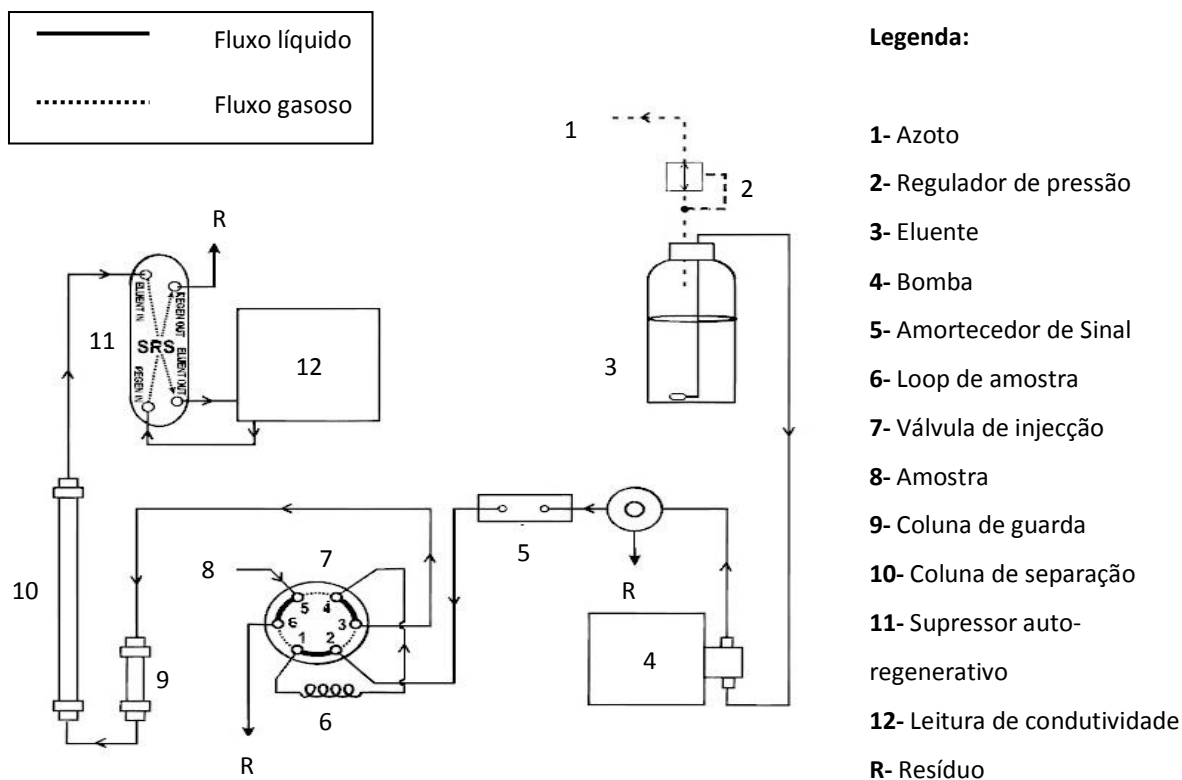


Figura 15 - Adaptação de um desenho esquemático dos componentes e dos fluxos líquido e gasoso num analisador de cromatografia por permuta iónica ^[m].

[m] <http://www.dionex.com/en-us/webdocs/4520-31183-03.pdf>

MÉTODO EXPERIMENTAL DE ANÁLISE

Para proceder à extracção do material inorgânico solúvel cortou-se uma porção conhecida de cada amostra que foi introduzida em pequenos recipientes previamente tratados (Anexo VI). As amostras foram extraídas em 2.5 mL de água ultra-pura e levadas durante 15 minutos a um banho de ultra-sons. Para fazer a transferência da amostra para os *vials*, utilizou-se uma seringa de 2 mL juntamente com um filtro (poro, 0.45 μm). A utilização deste filtro tem como finalidade remover partículas de maior dimensão da solução que vai ser analisada.

A seringa é lavada três vezes com água ultra-pura. Coloca-se o filtro na extremidade da seringa e faz-se passar água ultra-pura pelo filtro e depois faz-se passar ar para remover o excesso de água de forma a minimizar a diluição da amostra. Lava-se a seringa e o filtro com um volume pequeno de solução. Enche-se a seringa com a solução a analisar e transfere-se 1 mL para um *vial*, destinado à análise de aniões, e 1 mL para outro *vial*, destinado à análise de aniões. Colocam-se os *vials* nos respectivos pratos do analisador.

Procedeu-se da mesma forma para cada uma das amostras e para a realização de alguns brancos.

Prepararam-se conjuntos de padrões para catiões e aniões a partir de soluções *stock* existentes no laboratório, a 1000 mg.L⁻¹ para cada um dos iões. A recta de calibração referente a cada um dos iões encontra-se no Anexo VI.

MÉTODO DE CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE IÕES INORGÂNICOS SOLÚVEIS NA ATMOSFERA

Foram identificadas e quantificadas três espécies de aniões: Cloretos (Cl^-); Nitratos (NO_3^-); Sulfatos (SO_4^{2-}) e cinco espécies de catiões: Sódio (Na^+); Amónia (NH_4^+); Potássio (K^+); Magnésio (Mg^{2+}); Cálcio (Ca^{2+}).

A concentração de cada ião em cada uma das amostras foi obtida de forma análoga à descrita anteriormente para o material carbonoso.

4. CAPÍTULO IV – Análise e Discussão de Resultados

Antes de avançar para a apresentação dos resultados relativos à caracterização da qualidade do ar interior (QAI) em cada um dos estabelecimentos de ensino é apresentado um estudo relativo aos sistemas de amostragem e análise aplicados neste trabalho.

Este capítulo subdivide-se portanto em duas partes, uma relativa à validação dos sistemas de amostragem e análise utilizados e outra relativa à caracterização de QAI em termos de parâmetros de conforto (Temperatura e Humidade Relativa), concentrações de CO₂, concentrações de NO₂, COVs e material microbiológico com particular destaque para o indicador PM₁₀.

4.1. Validação dos sistemas de amostragem e análise

Neste capítulo faz-se uma análise de inter-comparação entre os sistemas de recolha de material particulado utilizados. Para isso fez-se um estudo que incluiu a comparação entre a concentração de PM₁₀ recolhida pelo sistema Tecora *Echo* PM e a concentração recolhida pelo sistema Gent adaptado ao caso de estudo, como foi referido no capítulo III.

Foi realizada também uma comparação entre as concentrações totais de carbono determinadas em amostras tal e qual e em amostras previamente acidificadas.

A análise de validação incluiu igualmente a realização de um balanço iónico ao extratos solúveis para verificar a electroneutralidade existente em cada uma das amostras recolhidas.

4.1.1. Sistema *Gent* versus Tecora *Echo* PM

De maneira a haver quantidade suficiente de material particulado para realizar as análises previstas, foram utilizados dois pares de sistemas de amostragem de PM₁₀ distintos, de modo a permitir a colheita em paralelo interior/exterior (*Gent* vs. Tecora *Echo* PM).

Foi então necessário verificar se os amostradores usados conduziam a concentrações de PM₁₀ equiparáveis. Para isso comparou-se a concentração de material particulado recolhido pelos sistemas instalados no interior e no exterior de cada um dos estabelecimentos.

Na figura 16 encontram-se os gráficos obtidos consoante o local de recolha (Glória: interior e exterior e Barrocas: interior e exterior) e respectiva equação de regressão.

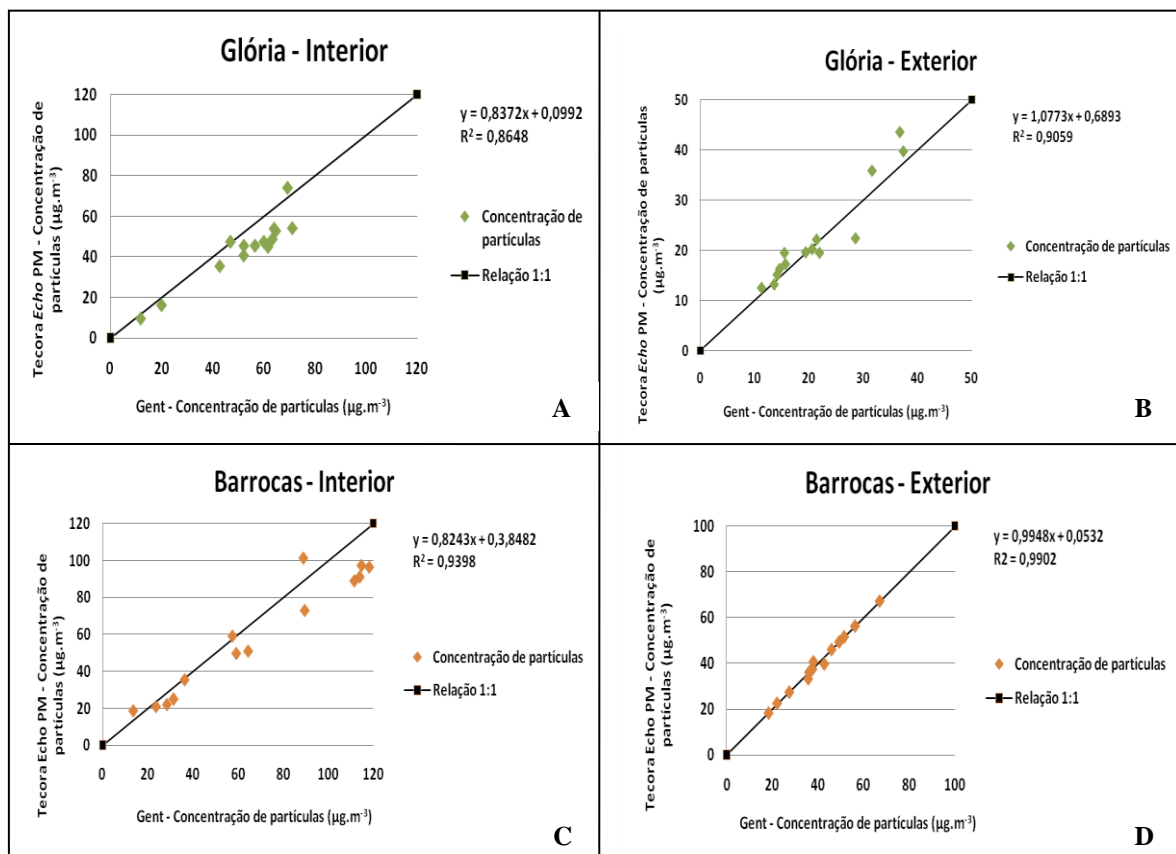


Figura 16 - Relação entre a quantidade de partículas colhidas pelo Tecora Echo PM e pelo sistema Gent no interior (A e C) e no exterior (B e D) de ambas as escolas.

Pelos gráficos A e C, observa-se que o sistema Tecora tende a fornecer valores de concentração ligeiramente inferiores aos fornecidos pelo sistema Gent, enquanto que nos gráficos B e D não foi observada uma diferença significativa entre os dois sistemas.

Os desvios encontrados podem dever-se às diferentes características de diâmetro de corte de cada um dos sistemas, bem como às diferentes populações de partículas de cada local. Erros associados à quantificação do volume de ar amostrado e massa de PM_{10} também poderão estar presentes.

4.1.2. Quantidade de carbono em amostras não acidificadas versus amostras acidificadas

Com o objectivo de determinar a interferência dos carbonatos (CC) na quantificação das fracções carbono orgânico (CO) e carbono elementar (CE) do carbono total (CT), realizaram-se

dois conjuntos de análises às mesmas amostras, sendo um lote analisado tal e qual e o outro lote exposto a vapores ácidos antes da análise (ver capítulo III).

A figura 17 traduz os resultados obtidos para os diferentes locais de amostragem, relacionando a concentração de carbono total em amostras não acidificadas com a concentração de carbono em amostras acidificadas à qual se adicionou a concentração de carbonato respectiva.

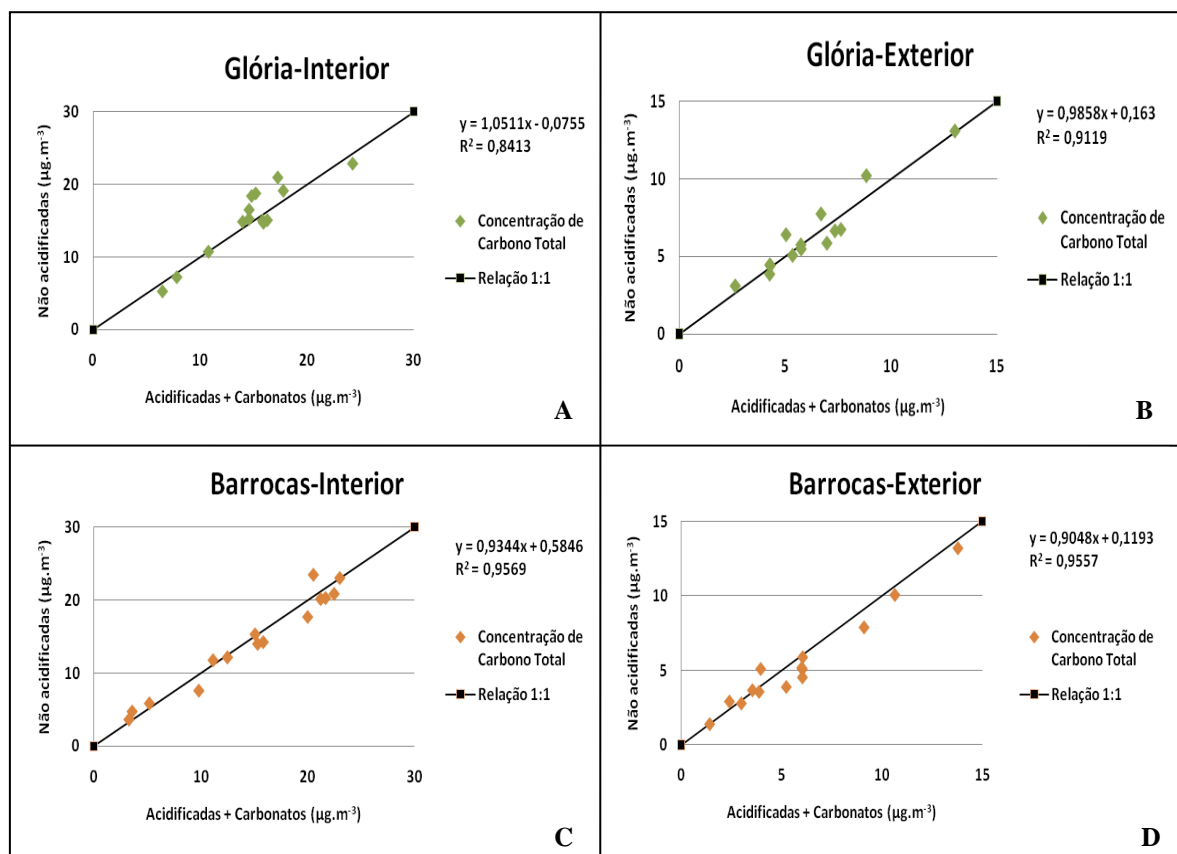


Figura 17 - Relação entre a concentração de carbono total em amostras não acidificadas e em amostras acidificadas às quais foi adicionada a concentração de carbonatos, no interior (A e C) e no exterior (B e D) de ambas as escolas.

Pode observar-se na figura que os valores de concentração de carbono total das amostras não acidificadas são aproximadamente iguais aos valores de carbono total das amostras acidificadas, quando se lhes somam os valores de concentração de carbonatos. A não remoção prévia dos carbonatos neste tipo de amostras pode conduzir a erros significativos na quantificação do carbono orgânico e do carbono elementar pelo método termo-óptico. Como se verá adiante, as concentrações de carbonatos podem ser superiores às de CE [Cashier *et al.* 1989; Jankowski *et al.*, 2008; Almeida, E., 2009].

Apesar dos resultados para a escola da Glória apresentarem um declive próximo da unidade, a correlação é menor do que a observada para o conjunto de dados da escola das Barrocas.

Em termos globais a diferença na quantificação de CT pelas duas vias, apresenta diferenças relativas que, para mais de 2/3 das amostras, são inferiores a 10%. No conjunto de todas as amostras o erro relativo foi inferior a 25%.

Tal como já havia sido avaliado por Almeida (2009), o método utilizado para minimizar a interferência dos carbonatos na quantificação do carbono orgânico e do carbono elementar é válido. O método de determinação de carbonatos pela técnica descrita (capítulo III), permite uma medição directa da quantificação deste constituinte carbonáceo.

Convém contudo estar consciente que a quantificação de carbonatos, assim como de CE envolve maiores erros relativos, devido às baixas concentrações em que estas espécies normalmente ocorrem na atmosfera interior e exterior.

4.1.3. Verificação da electroneutralidade nos extractos de material solúvel nas amostras

Para verificar a existência de electroneutralidade nas amostras, fez-se o balanço entre o somatório dos aniões (carga negativa) e dos catiões (carga positiva) analisados. Aos valores obtidos para a concentração de aniões analisados por cromatografia, adicionaram-se os valores adquiridos para os carbonatos, visto esta espécie ser um anião, normalmente associado a alguns sais solúveis, que contribui portanto para os níveis de electroneutralidade.

Na figura 18, apresentam-se os balanços iónicos associados aos diferentes locais de amostragem. Como se pode constatar pelos gráficos apresentados observa-se, regra geral, uma correlação razoável entre eles.

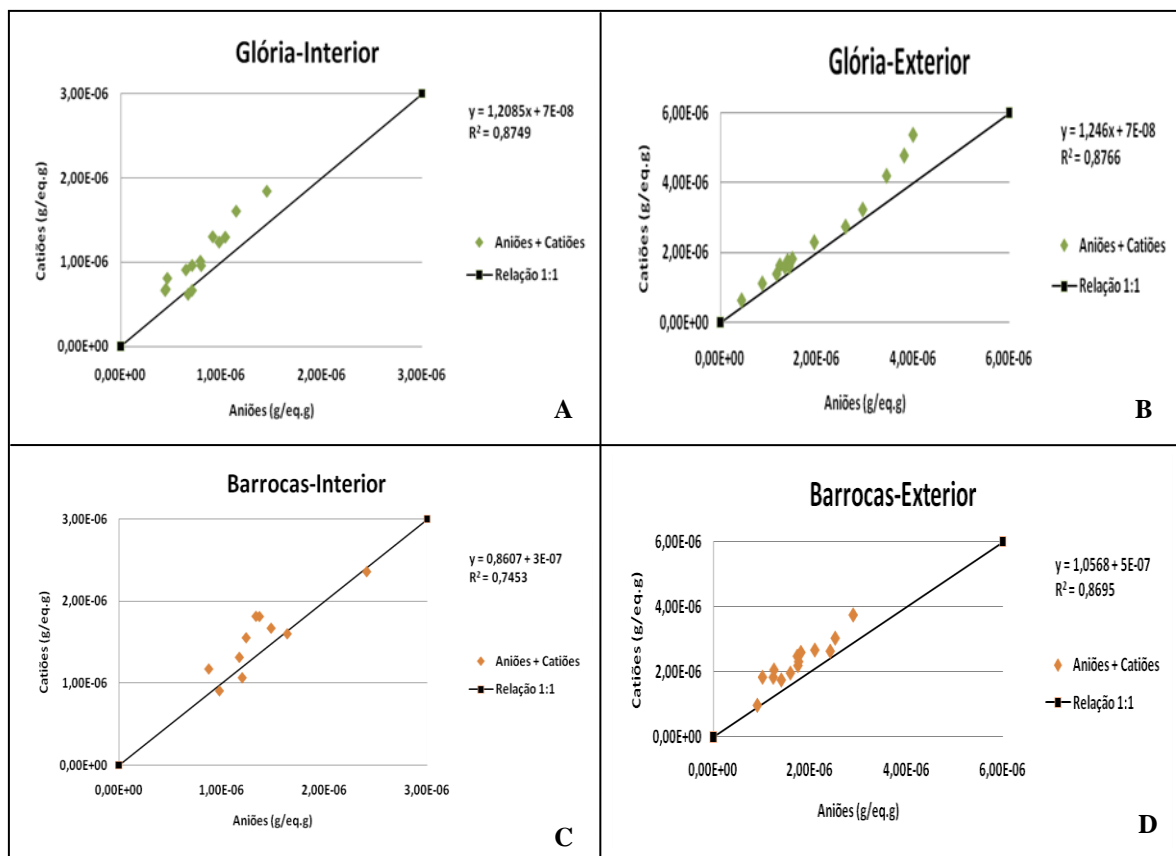


Figura 18 - Balanço iónico entre a quantidade de catiões e aniões entre cada amostra no interior (A e C) e exterior (B e D) de ambas as escolas.

Para as amostras de ambos os estabelecimentos de ensino, o somatório de catiões solúveis, encontra-se sistematicamente em excesso quando comparado com o somatório de aniões. As diferenças observadas podem, em parte, derivar de erros experimentais ou dever-se à presença de outras espécies que não foram quantificadas, tais como ácidos orgânicos solúveis.

4.2. Caracterização da Qualidade do Ar nas escolas

Neste ponto serão apresentados os resultados dos diferentes parâmetros de QAI medidos em cada um dos estabelecimentos de ensino.

Em termos de QAI os valores medidos serão confrontados com a legislação em vigor em Portugal (RSECE).

4.2.1. Parâmetros de conforto e CO₂

Relativamente à temperatura média horária observada no interior das salas durante o período de ocupação (9h – 18h), na escola da Glória, os valores médios e respectivos desvios foram de 23.0 ± 0.6 °C e na escola das Barrocas foram 23.0 ± 0.5 °C.

Não está determinada na lei portuguesa uma gama de temperaturas a respeitar em ambientes interiores, mas comparando estes valores médios, com valores estipulados pelo ASHRAE que recomenda para a estação do Verão gamas entre 20-23°C e do Inverno 23-26°C, pode-se concluir que em ambas as escolas o parâmetro temperatura não constitui uma fonte de problema para os ocupantes, apresentando uma variabilidade foi no período avaliado.

No que diz respeito ao parâmetro humidade relativa (HR), os valores médios obtidos na escola da Glória foram de $57 \pm 2\%$ e na escola das Barrocas foram de $46 \pm 3\%$. Os valores obtidos para HR em ambos os estabelecimentos de ensino enquadram-se nos valores estipulados pela legislação portuguesa (RSECE, 2006).

Como medir as concentrações das taxas de ventilação é bastante dispendioso e problemático, as concentrações de CO₂ são frequentemente utilizadas como indicadores de necessidades de ventilação como foi provado em estudos anteriores [Lee e Chang, 1999; Shendell *et al.*, 2004]. As concentrações médias de CO₂ no interior das salas de aula excederam as verificadas habitualmente no exterior devido à produção deste composto através de processos metabólicos realizados pelos ocupantes. Na figura 19 encontra-se um gráfico com o comportamento típico da concentração dos níveis de CO₂, durante o período de ocupação para ambos os estabelecimentos de ensino.

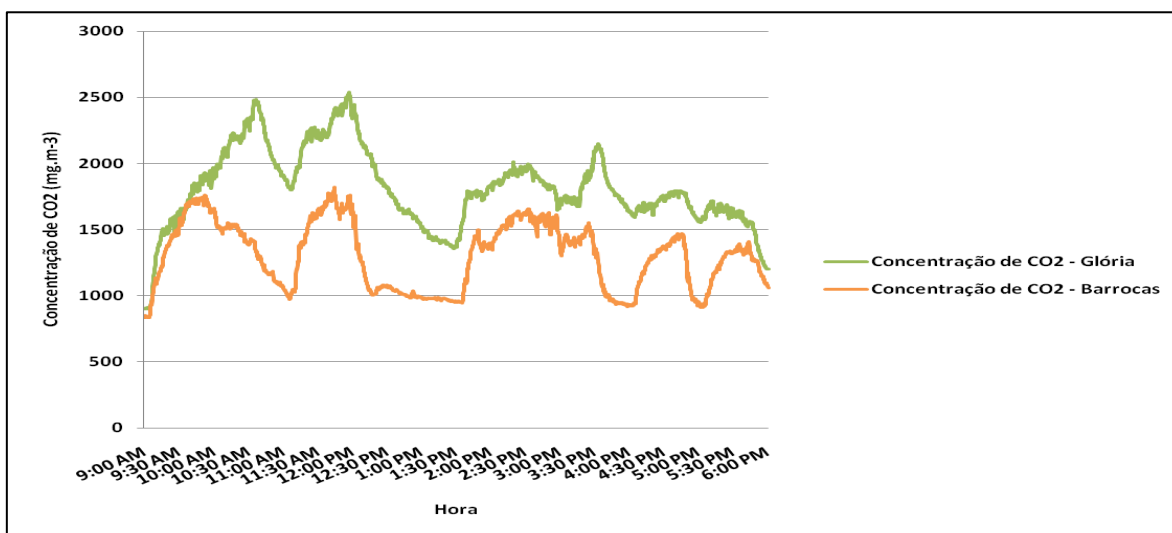


Figura 19 – Comportamento típico da concentração de CO₂ no interior da escola da Glória e no interior da escola das Barrocas.

Por observação directa dos valores de concentração obtidos para o CO₂, conclui-se que a sua taxa de emissão está directamente relacionada com a taxa de ocupação, sendo notório o decréscimo na concentração de CO₂ nos períodos relativos aos intervalos escolares. Este comportamento é válido para os dois estabelecimentos de ensino. No entanto, na escola da Glória os valores apresentados são frequentemente superiores aos apresentados nas Barrocas e o decréscimo observado não atinge níveis tão baixos como os verificados nas Barrocas. É interessante também observar que no intervalo de almoço, na escola das Barrocas, a concentração de CO₂ baixa rapidamente, enquanto que na escola da Glória ele se faz de forma mais gradual, denotando piores condições de arejamento (renovação de ar).

O Regulamento dos Sistemas Energéticos de Climatização de Edifícios [RSECE, 2006], estabelece um valor máximo aceitável (VMA), para concentrações de CO₂ de 1800 (mg.m⁻³) para o interior de edifícios. Pela figura pode verificar-se facilmente que o VMA é excedido diversas vezes, em ambas as escolas durante um dia de actividades típicas no interior das salas de aula.

Os valores de CO₂, durante o período de ocupação variaram, na escola da Glória, de 899 até 2540 (mg.m⁻³) e na escola das Barrocas de 833 até 1759 (mg.m⁻³). Na escola da Glória o valor médio e respectivo desvio durante o período de ocupação é de 1738.2 ± 328.5 (mg.m⁻³) e na escola das Barrocas é de 1264.8 ± 196.7 (mg.m⁻³).

Apesar dos valores de concentração média de CO₂ no período de ocupação em ambas as escolas serem inferiores ao máximo aconselhado por lei (1800 mg.m⁻³), os níveis pontuais do poluente indicam, como se pode ver na figura 19, que o máximo imposto por lei é ultrapassado diversas vezes num dia e portanto que as taxas de ventilação em ambos os estabelecimentos de ensino são deficientes e consequentemente podem ser prejudiciais ao desempenho escolar das crianças.

Embora níveis elevados de CO₂ em si, possam ser tolerados pelos indivíduos o aumento destas concentrações podem conduzir à acumulação de outros poluentes mais perniciosos.

4.2.2. Dióxido de azoto

Para avaliar as concentrações médias de dióxido de azoto (NO₂) recolheram-se amostras, de forma passiva, ao ar interior em quatro salas e no exterior de ambos os estabelecimentos de ensino, como foi referido no capítulo III. Realizaram-se duas amostragens de

uma semana. Os valores médios de concentração de NO₂ obtidos nas quatro salas e no exterior de cada escola estão representados na figura 20.

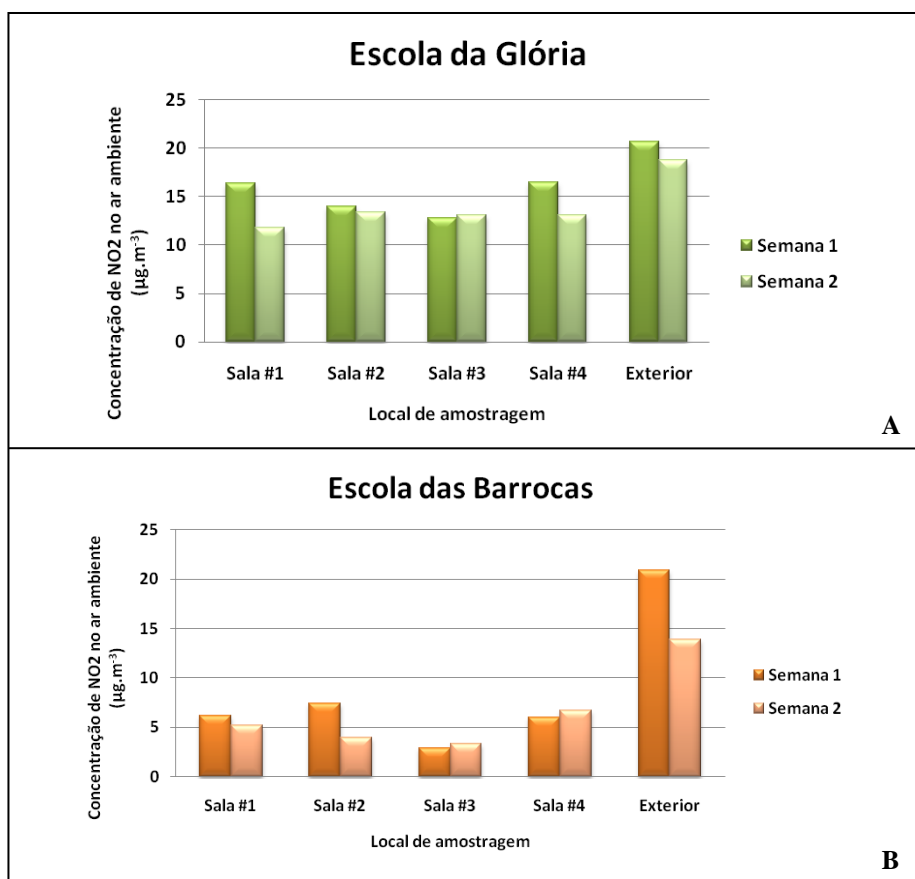


Figura 20 - Concentração média de NO₂ em quatro salas e no exterior de cada escola (A e B).

A escola da Glória, situada na marginal de uma via de tráfego bastante intensa, apresenta valores médios de concentração de NO₂ bastante mais elevados no interior do que a escola das Barrocas, embora as concentrações verificadas no exterior fossem semelhantes. O valor médio de concentração e respectivo desvio relativamente à concentração de NO₂ no interior da escola da Glória foi de 13.89 ± 1.77 (µg.m⁻³) e na escola das Barrocas o valor médio e o respectivo desvio para o interior foi 5.19 ± 2.12 (µg.m⁻³). No exterior os valores médios de concentração obtidos apresentam uma diferença ligeiramente menor em ambos os estabelecimentos de ensino. A escola da Glória apresenta um valor médio de 19.72 ± 1.59 (µg.m⁻³) e na escola das Barrocas o valor é de 17.38 ± 4.45 (µg.m⁻³).

O rácio das concentrações medidas no interior relativamente às medidas no exterior foi de 0.70 ± 0.06 na escola da Glória e de 0.48 ± 0.23 na escola das Barrocas. De um modo geral, a variabilidade inter-salas foi pequena, considerando a técnica de medição utilizada.

4.2.3. Compostos orgânicos voláteis

Os níveis de compostos orgânicos voláteis (COVs) apresentados são meramente indicativos devido ao número reduzido de amostras efectuadas. Este tipo de compostos podem causar vários efeitos adversos na saúde humana, mas para a maioria é impossível determinar até que ponto são substâncias nocivas, por falta de dados toxicológicos, então, o mais comum é fazer a determinação dos COVs totais e usar os valores obtidos como indicadores para efeitos na saúde humana [Godwin e Batterman, 2007].

Na tabela 6 encontram-se discriminados os tipos de COVs identificados no interior e no exterior de cada estabelecimento de ensino.

Tabela 6 - Concentração de vários compostos orgânicos voláteis no interior e no exterior de cada uma das escolas.

Composto ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Glória		Barrocas	
	Interior	Exterior	Interior	Exterior
Metanol	0,95	0,45	n.i.	n.i.
Etanol	1,10	n.i.	0,80	n.i.
Acetona	2,33	2,06	1,26	0,72
Isopropanol	n.i.	n.i.	7,55	n.i.
Pentano	0,64	0,63	2,92	0,39
Diclorometano	156,66	3,60	115,49	n.i.
2-Metilpentano	0,58	0,55	n.i.	0,27
η -Hexano	0,86	0,67	2,13	0,20
Butanol	0,50	n.i.	1,03	n.i.
Benzeno	n.i.	0,69	0,31	0,37
Ciclohexano	2,53	n.i.	0,41	0,63
Isooctano	0,30	n.i.	0,00	n.i.
2-Etoxietanol	n.i.	n.i.	0,70	n.i.
Metilciclohexano	0,60	n.i.	0,54	n.i.
Tolueno	2,11	1,68	3,44	0,72
η -Butil-acetato	1,22	n.i.	1,43	n.i.
m,p-Xileno	0,60	n.i.	0,32	n.i.
Nonano	n.i.	n.i.	0,80	n.i.
α -Pineno	2,57	n.i.	3,66	n.i.
Sabineno	n.i.	n.i.	0,70	n.i.
Eucaliptol	2,09	n.i.	2,07	n.i.

As concentrações obtidas para VOCs foram mais elevadas no interior das salas de aula do que no exterior, em ambos os estabelecimentos. O metanol foi o único composto identificado tanto no interior como no exterior da escola da Glória que não foi identificado na escola das

Barrocas. Compostos como a acetona, o pentano, o η -hexano e o tolueno apresentaram rácios superiores a um, valores que confirmam estudos anteriores [Pegas *et al.*, 2010]. Desta avaliação prévia destaca-se um constituinte, o decolorometano, que apresentou concentrações bastante elevadas em ambas as salas de aula. Foram obtidos valores de $157 \text{ } (\mu\text{g.m}^{-3})$ para a escola da Glória e $115 \text{ } (\mu\text{g.m}^{-3})$ para as Barrocas. Este composto encontra-se no ar exterior em média com concentrações inferiores a $5 \text{ } (\mu\text{g.m}^{-3})$. No interior a sua concentração é variável, tendendo para aproximadamente 3 vezes o valor das concentrações exteriores (WHO, 2000). O diclorometano constitui um dos 25 compostos da lista de COVs de maior risco para a saúde humana identificados pelo Comité Científico do Projecto Index [Index, 2005]. Num estudo efectuado no Canadá por Zhu *et al.*, 2005, que abrangeu o sector residencial, também foram observadas, em alguns casos, concentrações de diclorometano elevadas chegando a atingir concentrações de aproximadamente $400 \text{ } (\mu\text{g.m}^{-3})$. As fontes destes compostos em espaços interiores provêm principalmente de produtos de consumo (agentes de limpeza, desengordurantes e outros) [WHO 2000]. As concentrações observadas no exterior foram significativamente mais baixas na escola da Glória ($3.6 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$) e na escola das Barrocas não foi detectado.

A soma dos compostos individuais de VOCs no interior da escola da Glória foi de $175.65 \text{ } (\mu\text{g.m}^{-3})$ e no interior das Barrocas foi de $145.56 \text{ } (\mu\text{g.m}^{-3})$ no exterior as concentrações foram significativamente mais baixas tendo sido obtidos somatórios de $10.32 \text{ } (\mu\text{g.m}^{-3})$ e $10.30 \text{ } (\mu\text{g.m}^{-3})$ para a escola da Glória e das Barrocas respectivamente.

4.2.4. Microrganismos

A avaliação da quantidade de bioaerossóis viáveis foi realizada no interior e no exterior de cada um dos estabelecimentos, como foi referido anteriormente no capítulo III. Os factores principais que afectam a viabilidade do material microbiológico são a humidade relativa, a temperatura, a disponibilidade de O_2 , o vento, entre outros.

A figura 21 traduz os valores médios obtidos para bactérias e para fungos (leveduras e bolores) em cada uma das escolas.

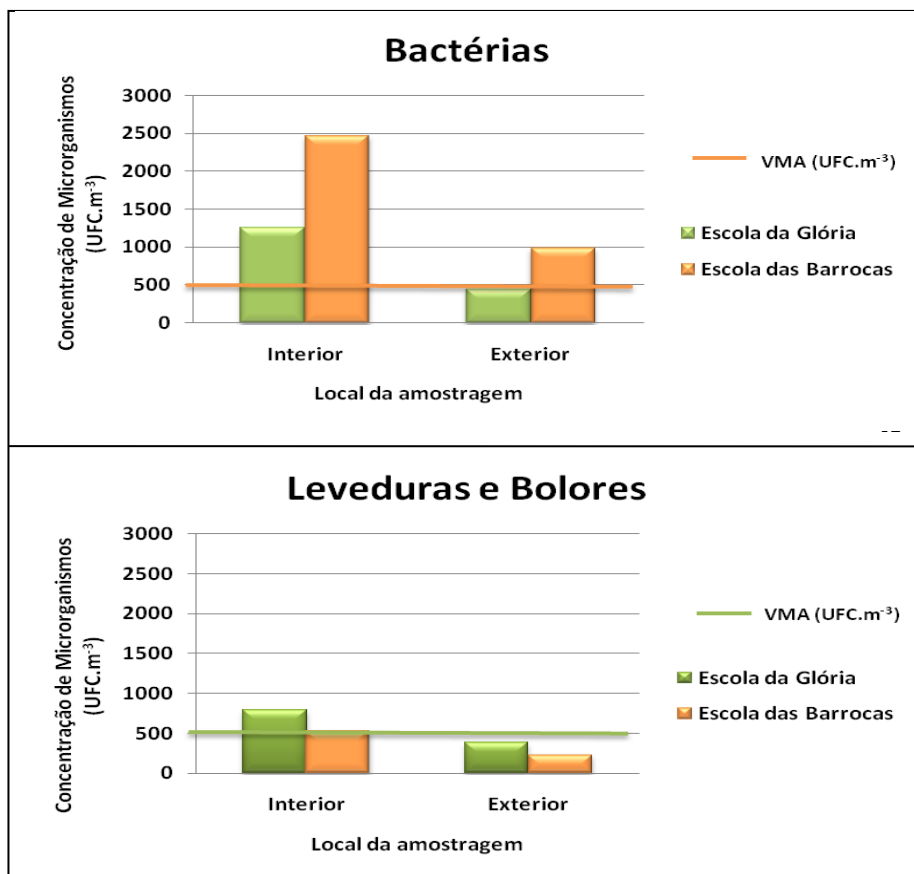


Figura 21 - Concentração de unidades formadoras de colónias (UFC) no interior e no exterior de cada escola. O valor máximo admissível por lei (VMA) está assinalado nos gráficos.

Como mostra a figura 21 as concentrações de unidades formadoras de colónias para bactérias e fungos registaram valores mais elevados no interior de ambos os estabelecimentos de ensino, do que no exterior.

O VMA de 500 (UFC.m⁻³), imposto pelo RSECE para o material microbiológico, foi excedido para bactérias no interior da escola da Glória e no interior e exterior da escola das Barrocas. Relativamente aos bolores e leveduras, o VMA foi excedido em ambos os ambientes interiores e, aparentemente, no exterior o valor legislativo foi cumprido em ambas as escolas.

Em média, as concentrações de material microbiológico no interior excederam cerca de 2.4 vezes as encontradas no exterior.

Relativamente a bactérias, os valores médios obtidos no interior e no exterior da escola das Barrocas foram significativamente superiores aos obtidos na escola da Glória. No interior da escola das Barrocas obteve-se um valor médio de 2476.19 ± 472.12 (UFC.m⁻³), ao passo que na escola da Glória o valor obtido foi de 1255.80 ± 344.78 (UFC.m⁻³). No exterior da escola das Barrocas o valor médio registado foi de 990.48 ± 289.28 (UFC.m⁻³) e na escola da Glória foi de

459.86 ± 407.19 (UFC.m⁻³). Para esta diferença, pode ter contribuído o aumento de temperatura média ambiente na altura da realização das amostragens na escola das Barrocas.

Comparativamente à concentração obtida para as bactérias, a concentração de fungos foi significativamente mais baixa. Neste caso, as concentrações obtidas na escola da Glória foram ligeiramente superiores às obtidas na escola das Barrocas, podendo este comportamento estar relacionado com os níveis de HR mais elevados que se verificaram na Glória. Na escola da Glória registou-se um valor médio de 795.92 ± 207.40 (UFC.m⁻³) no interior da sala de aula e um valor médio de 389.12 ± 283.82 (UFC.m⁻³) no exterior, já na escola das Barrocas o resultado obtido no interior foi de 530.61 ± 165.45 (UFC.m⁻³) e no exterior foi de 229.93 ± 160.65 (UFC.m⁻³). Os resultados obtidos são concordantes com estudos prévios realizados com a mesma temática [Godwin e Batterman, 2007; Pegas *et al.*, 2010]

4.2.5. PM₁₀

Na figura 22 apresenta-se a variação da concentração de PM₁₀ (interior e exterior) ao longo dos períodos de amostragem para cada uma das escolas.

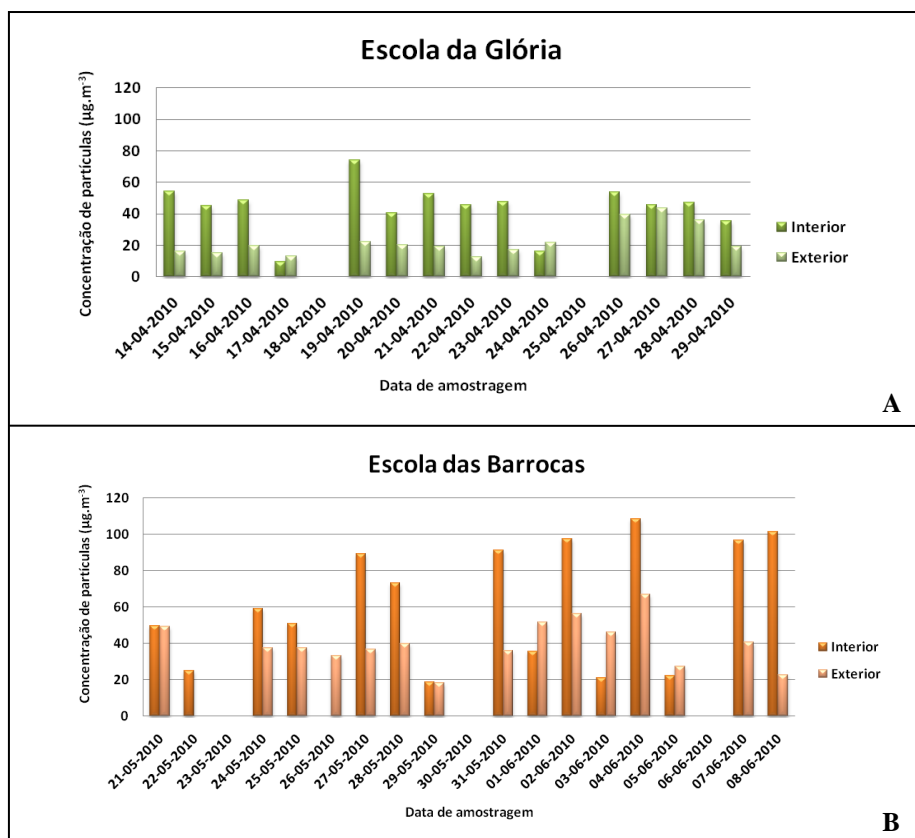


Figura 22 - Evolução da concentração de PM₁₀ durante o período de amostragem no interior e no exterior de ambas as escolas (A e B) durante o período de amostragem.

Como a figura evidencia, as concentrações de material particulado suspenso é significativamente mais elevado no interior dos estabelecimento do que no seu exterior em dias úteis. De igual modo são evidentes os dias correspondentes ao fim de semana, onde se verifica uma concentração de material particulado no interior ligeiramente inferior ao verificado no exterior, devido à ausência de fontes que originam a criação e a ressuspensão de partículas.

Na escola da Glória, a concentração de partículas respiráveis é em média 2.40 ± 0.88 vezes superior à encontrada no exterior em dias úteis. Na escola das Barrocas, a diferença de concentrações do interior para o exterior em dias úteis é ligeiramente menos acentuada e a quantidade de partículas encontradas no interior é em média 1.84 ± 1.06 vezes superior à concentração encontrada no exterior.

Em ambos os casos se pode concluir que durante o período de ocupação existem fontes internas geradoras de PM_{10} .

O maior rácio observado I/E foi na escola da Glória e pode estar associado com uma menor taxa de ventilação, facto que já havia sido postulado em relação à análise da variação das concentrações de CO_2 neste local. Por outro lado, o menor rácio I/E é observado na escola das Barrocas que poderá estar associado com o arrastamento de material particulado do recreio para o interior, atendendo ao tipo de cobertura deste espaço (saibro).

Em média a concentração de partículas nos dias úteis no interior da escola das Barrocas é $72.82 \pm 28.83 \text{ } (\mu\text{g.m}^{-3})$ e na escola da Glória é $49.22 \pm 9.46 \text{ } (\mu\text{g.m}^{-3})$. No exterior das escolas, as diferenças nas quantidades de partículas são também bastante acentuadas, verificando-se uma média de $43.42 \pm 11.51 \text{ } (\mu\text{g.m}^{-3})$ na escola das Barrocas e $23.40 \pm 10.27 \text{ } (\mu\text{g.m}^{-3})$ na escola da Glória.

Por análise dos dados conclui-se que o máximo imposto pela legislação portuguesa para ambientes interiores de PM_{10} ($150 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$), não foi ultrapassado em termos de concentração média diária em nenhuma das escolas. Convém referir que estes valores não representam a concentração de exposição durante o período de ocupação. Uma estimativa grosseira pode ser obtida tendo em conta o comportamento da razão I/E durante o fim-de-semana. Considerando que a concentração de partículas no interior durante o período morto é sensivelmente igual à concentração exterior, através de um simples balanço de massa podemos ter uma ideia aproximada da concentração de PM_{10} para o período de ocupação:

$$Concentração_{medida} = \frac{Concentração_{ocupação} \times n^o \text{ de horas}_{ocupação} - Concentração_{exterior} \times n^o \text{ horas mortas}}{24 \text{ horas}}$$

Este exercício conduz a concentrações médias no período de ocupação que violam o estipulado no DL 79/2006 (RSECE). Por exemplo, na escola das Barrocas metade dos dias monitorizados ultrapassariam o valor legislado.

De seguida é feita uma análise mais detalhada em relação à composição química de PM_{10} . Os valores encontram-se em $\mu gC.m^{-3}$.

CARBONATOS

Determinou-se a concentração de carbonatos (CO_3^{2-}) por se considerar um constituinte importante da fracção de carbono total, principalmente em ambientes escolares, devido à utilização do tradicional quadro de ardósia que utiliza carbonato de cálcio ($CaCO_3$), vulgarmente conhecido por giz, para escrever, pareceu então ser relevante analisar as concentrações deste composto presentes no interior e no exterior.

Os resultados obtidos, em termos de concentração de carbonatos ao longo do período de amostragem, em cada um dos estabelecimentos de ensino encontram-se na figura 23

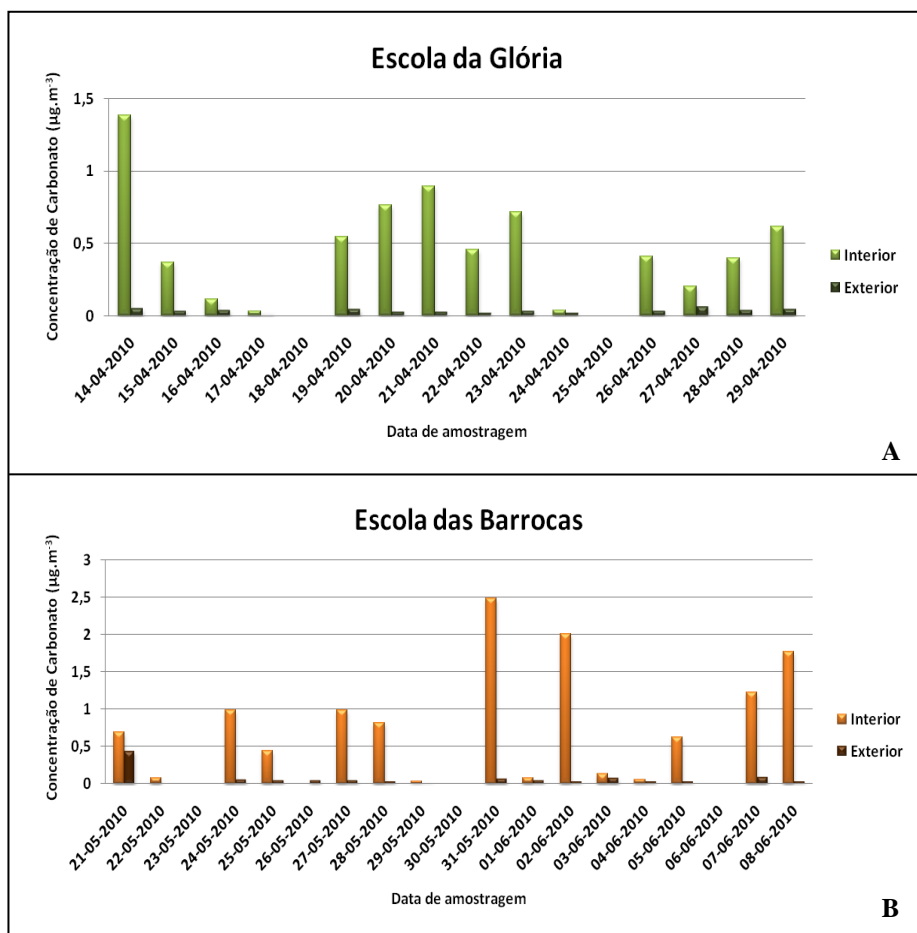


Figura 23 - Concentração de carbonatos no interior relativamente à encontrada no exterior em cada uma das escolas (A e B), durante o período de amostragem.

Pela figura observa-se o cenário que era esperado inicialmente, visto que as concentrações de carbonatos no interior das salas de aula são significativamente superiores às encontradas no exterior. Na escola da Glória, a concentração de carbonatos no interior é cerca de 16.31 ± 9.72 vezes superior à quantidade encontrada no exterior em dias úteis. No entanto, na escola das Barrocas, a concentração de carbonatos é 19.77 ± 20.20 vezes superior no interior do que no exterior. Em média, a concentração de carbonatos em dias úteis no interior da escola da Glória é de 0.57 ± 0.34 ($\mu\text{g.m}^{-3}$) e no interior na escola das Barrocas é de 0.97 ± 0.78 ($\mu\text{g.m}^{-3}$). No exterior, os valores são consideravelmente mais baixos, havendo uma concentração média de 0.04 ± 0.01 ($\mu\text{g.m}^{-3}$) na escola da Glória e uma concentração média de 0.08 ± 0.11 ($\mu\text{g.m}^{-3}$) na escola das Barrocas.

CARBONO ORGÂNICO E CARBONO ELEMENTAR

Determinou-se a contribuição de cada uma das fracções, carbonatos (CC), carbono orgânico (CO) e carbono elementar (CE), para a quantidade total de material carbonoso em ambas as escolas, no interior e no exterior. Os resultados obtidos para a escola da Glória encontram-se na figura 24.

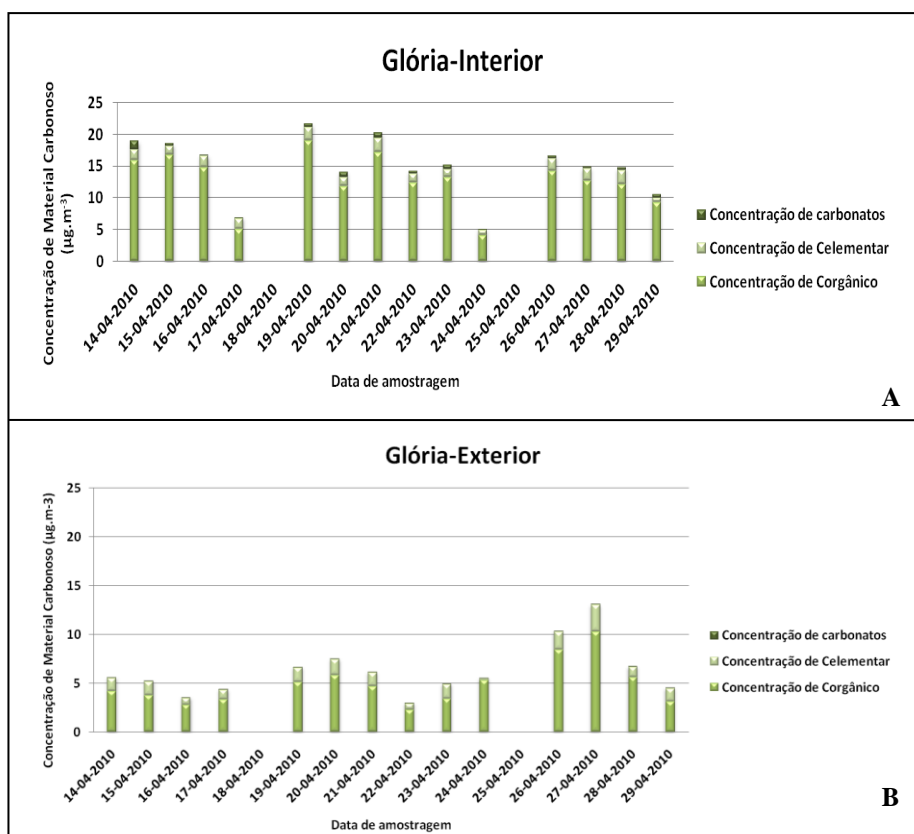


Figura 24 - Contribuição das fracções carbonatos, carbono orgânico e carbono elementar para a concentração de carbono total de cada uma das amostras da escola da Glória, interior (A) e exterior (B).

Observa-se pela figura que tanto no interior da sala de aula como no exterior a concentração de CO é bastante mais elevada que a concentração de CE. O valor médio de concentração de CO em dias úteis no interior é de $14.11 \pm 2.71 \text{ } (\mu\text{g.m}^{-3})$. No exterior o valor médio de concentração de CO é significativamente mais baixo, $4.98 \pm 2.35 \text{ } (\mu\text{g.m}^{-3})$. Relativamente à fracção elementar, CE, o valor médio de concentração obtido é $1.70 \pm 0.50 \text{ } (\mu\text{g.m}^{-3})$, para as amostras recolhidas no interior e $1.42 \pm 0.54 \text{ } (\mu\text{g.m}^{-3})$, para as recolhidas no exterior, que são valores suficientemente próximos para não se considerar a existência de nenhuma fonte emissora no interior. A ligeira superioridade de CE no interior relativamente a CE no exterior, atendendo à não existência de fontes internas de combustão, pode explicar-se devido ao uso de material escolar que contém grafite (lápiz tradicional). A contribuição dos carbonatos é praticamente desprezável nas amostras do exterior quando comparada com as outras duas fracções, no interior, a contribuição dos carbonatos já é significativa para o total de material carbonoso.

Na figura 25 encontram-se os resultados obtidos para as amostras recolhidas no interior e no exterior da escola das Barrocas.

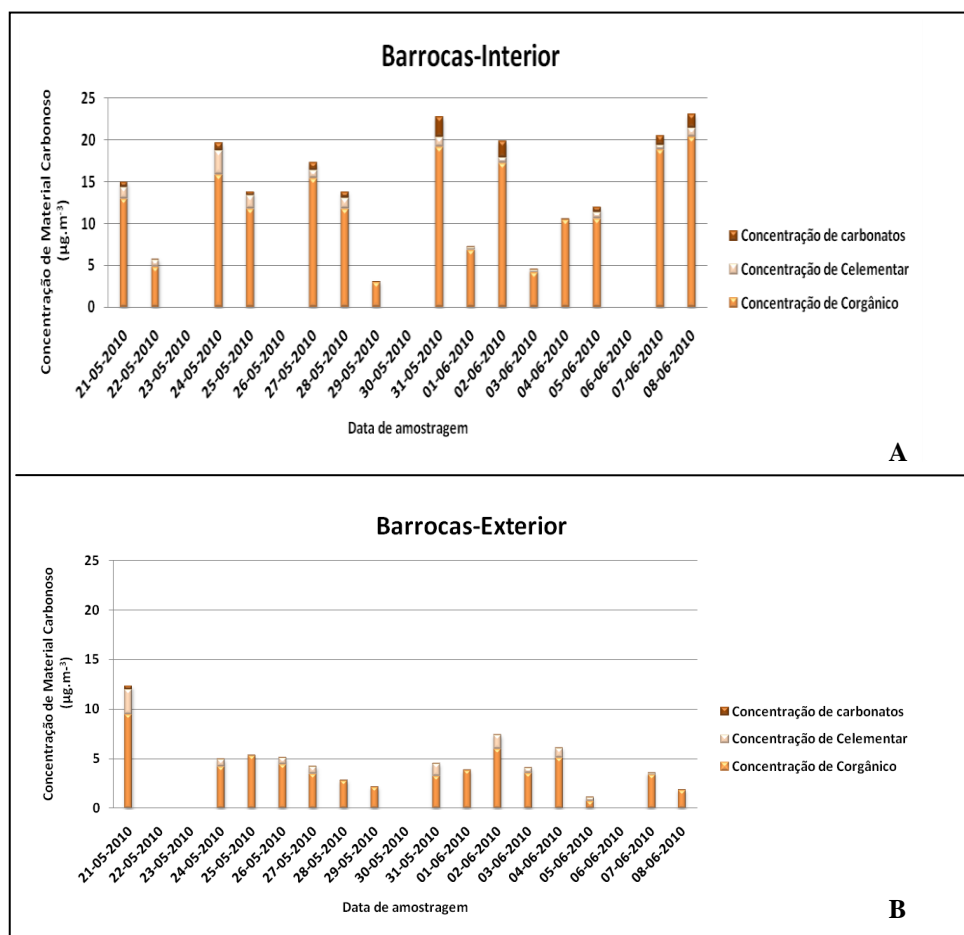


Figura 25 - Contribuição das fracções carbonatos, carbono orgânico e carbono elementar para a concentração de carbono total de cada uma das amostras da escola das Barrocas, interior (A) e exterior (B).

Pela figura pode concluir-se que, como ocorria na escola da Glória, na escola das Barrocas a quantidade de CO é significativamente mais elevada que a quantidade de CE. Relativamente às amostras recolhidas no interior em dias úteis, o valor médio da concentração de CO é 13.72 ± 5.00 ($\mu\text{g.m}^{-3}$). No exterior o valor médio obtido é bastante mais baixo, 4.36 ± 1.96 ($\mu\text{g.m}^{-3}$). No que diz respeito à fracção elementar (CE), a média das concentrações obtidas no interior é 0.99 ± 0.74 ($\mu\text{g.m}^{-3}$) e no exterior é 0.68 ± 0.75 ($\mu\text{g.m}^{-3}$). De novo, a concentração média de CE interior é superior à observada no exterior, o que corrobora a hipótese avançada anteriormente. Relativamente à quantidade de carbonatos ela pode considerar-se desprezável no exterior, mas no interior o valor médio das concentrações obtidas é significativo.

MATERIAL INORGÂNICO SOLÚVEL

Para avaliar a quantidade de material inorgânico solúvel utilizaram-se os valores das concentrações obtidas no interior e no exterior de cada um dos estabelecimentos de ensino. A figura 26 traduz a comparação (I/E) entre as concentrações de material inorgânico solúvel.

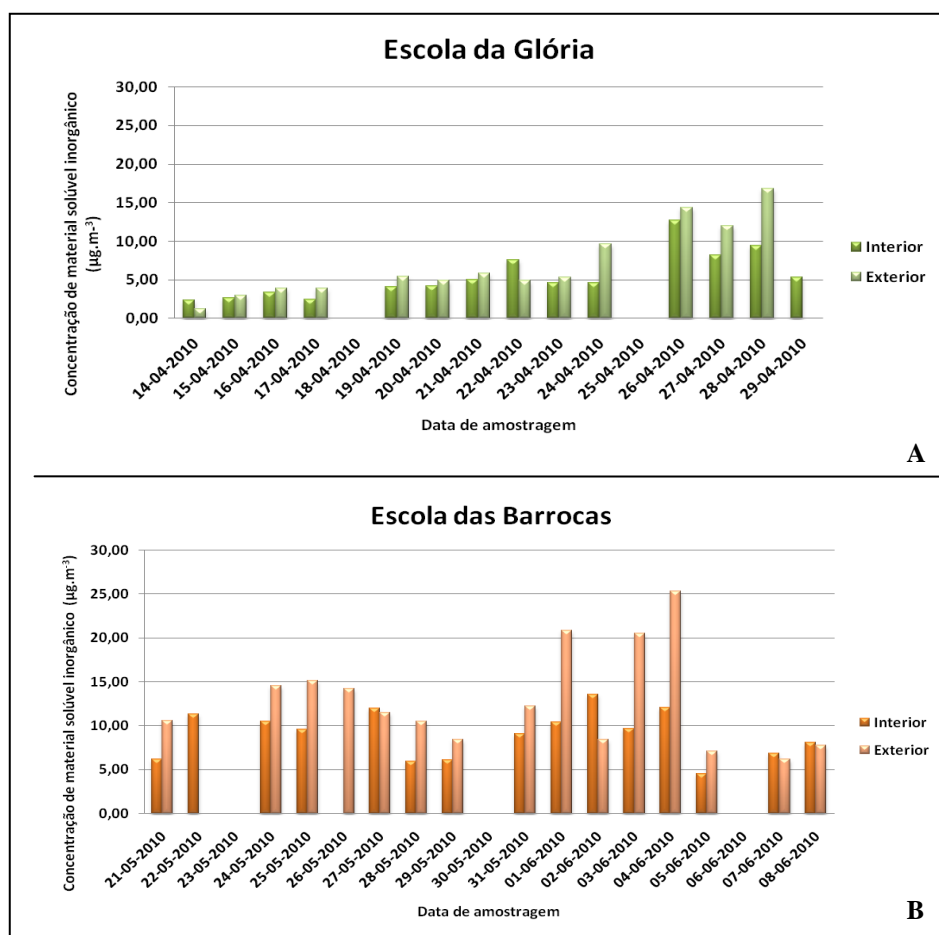


Figura 26 - Concentração de material inorgânico solúvel no interior e no exterior de ambas as escolas (A e B).

Observa-se pela figura que a concentração de material inorgânico solúvel é, em geral, mais elevada no exterior do que no interior tanto na escola da Glória como na escola das Barrocas, o que sugere que a maior parte das fontes emissoras destes materiais particulados se encontra no exterior. Em termos médios, os valores das concentrações obtidas na escola das Barrocas em dias úteis (interior e exterior), são significativamente superiores aos encontrados na escola da Glória. No interior da escola das Barrocas o valor médio de concentração é de $9.49 \pm 2.42 \text{ } (\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$ e na escola da Glória é de $5.77 \pm 3.09 \text{ } (\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$, acompanhando a tendência verificada para PM_{10} . No exterior, as diferenças são também acentuadas, tendo sido obtido um valor médio de $13.63 \pm 5.89 \text{ } (\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$ na escola das Barrocas e $9.49 \pm 2.42 \text{ } (\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$ na escola da Glória.

O rácio existente entre as concentrações medidas no interior e no exterior é semelhante para ambas as escolas. Na escola das Barrocas a relação I/E é de 0.79 ± 0.39 e de forma semelhante, a relação I/E na Glória é 0.93 ± 0.33 .

Na figura 27 pode ver-se a contribuição média de cada um dos iões para a massa total de material inorgânico solúvel.

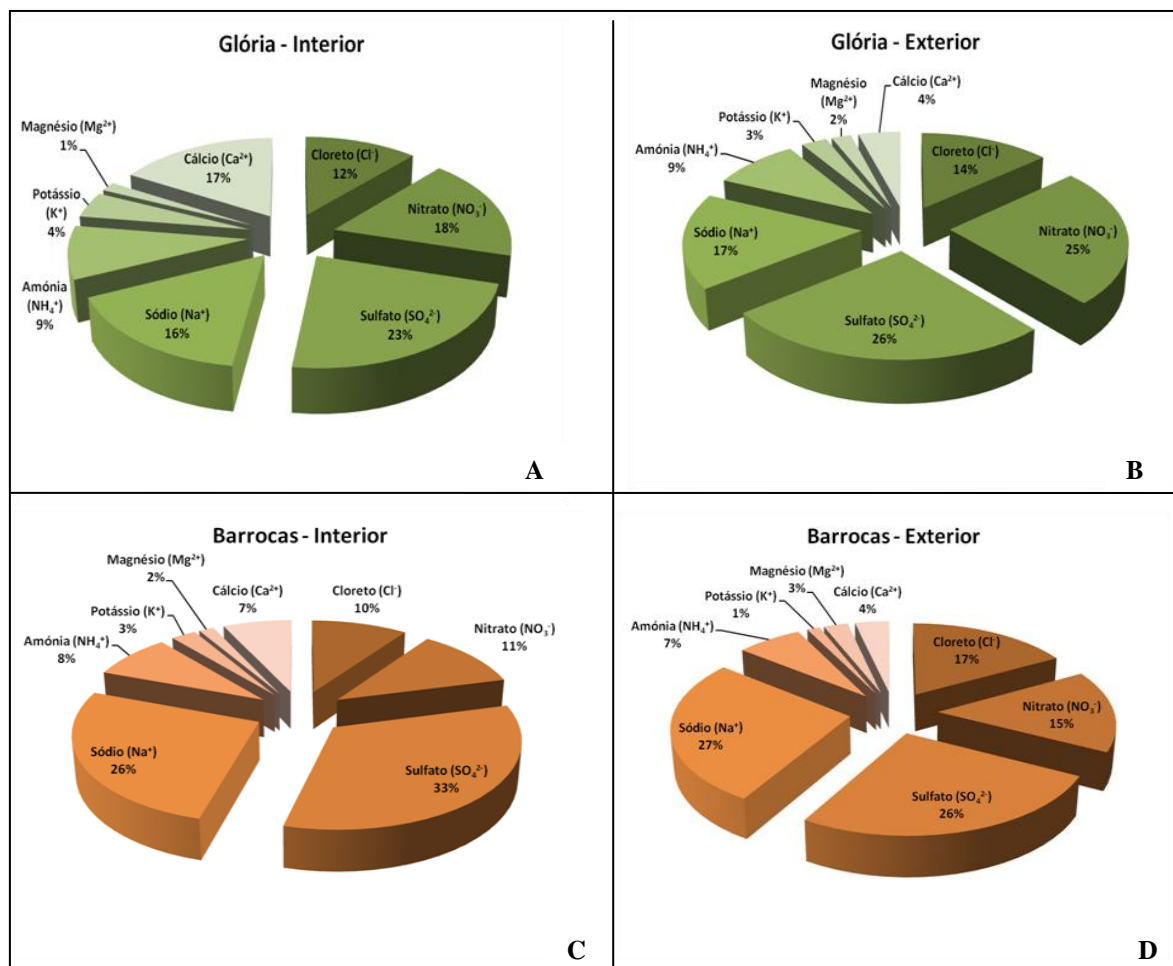


Figura 27 - Percentagem da contribuição média de cada um dos iões analisados na escola da Glória (A e B) e na escola das Barrocas (C e D).

Por análise da figura verifica-se que no interior das salas de aula, em ambos os estabelecimentos, o ião sulfato é o que mais contribui para a totalidade do material inorgânico solúvel, mas na escola das Barrocas os valores encontrados para este ião (33%) tendem a ser ligeiramente superiores aos encontrados na escola da Glória (23%). No exterior, o ião sulfato é também o predominante na escola da Glória (26%), já na escola das Barrocas o ião sódio (27%) e o ião sulfato (26%) partilham um peso aproximado na contribuição para a quantidade de material inorgânico.

O segundo constituinte mais abundante na escola da Glória é o ião nitrato representando cerca de 25% do material inorgânico encontrado no exterior e 18% do encontrado no interior. Na escola das Barrocas o cenário não é o mesmo. O segundo constituinte mais abundante é o ião sódio tanto no interior (26%) como no exterior (27%). A diferença que ocorre entre as duas escolas pode dever-se ao facto de haver uma quantidade intensa de trânsito nas imediações da escola da Glória que proporciona o aumento de óxidos de azoto (NOx). Na escola da Glória o ião sódio tem uma contribuição de 16% para a totalidade de partículas recolhidas no interior e 17% para as recolhidas no exterior. Os valores elevados de sódio devem-se à proximidade do mar (NaCl).

As quantidades de ião cloreto são também afectadas devido às brisas marinhas e representam cerca de 12% do material inorgânico recolhido no interior da escola da Glória e cerca de 14% do recolhido no exterior. Na escola das Barrocas o ião cloreto apresenta uma diferença mais acentuada nas contribuições para o material inorgânico recolhido. No interior a contribuição fornecida pelo ião cloreto foi de aproximadamente 10% e no exterior 17%.

Relativamente ao ião cálcio, a contribuição dada verificou-se maior no interior do que no exterior de ambas as escolas. Tal resultado era esperado devido à utilização de giz (CaCO_3). Na escola da Glória as concentrações de cálcio no interior representam 17% do material inorgânico e no exterior 4%. Na escola das Barrocas, no interior 7% e no exterior 4%.

Em relação ao ião amónia as variações entre interior/exterior são mínimas. Na escola da Glória a contribuição é de cerca de 9% tanto no interior como no exterior e na escola das Barrocas a contribuição no interior (8%) é ligeiramente superior à do exterior (7%).

O ião potássio apresenta uma variação mínima na escola da Glória representando 4% do material inorgânico no interior e 3% no exterior. Na escola das Barrocas a variação é um pouco mais elevada e no interior a contribuição do ião potássio é de 3%. No exterior a contribuição é de 1% apenas.

Por fim o ião magnésio que apresenta a mesma variação interior/exterior nas duas escolas. Na escola da Glória contribui para 1% do material inorgânico do interior e 2% do exterior e na escola das Barrocas contribui 2% para a totalidade do material orgânico do interior e com 3% para a do exterior.

Na tabela 7 encontra-se uma síntese de todos os compostos analisados, em termos médios, divididos em período de semana e de fim-de-semana.

Tabela 7 - Quadro resumo das médias e dos desvios-padrão (std) relativos aos vários parâmetros analisados, no interior e no exterior de cada escola, em dias úteis e nos fins-de-semana.

Parâmetro ($\mu\text{g.m}^{-3}$)		Escola da Glória			Escola das Barrocas		
		Interior [média \pm std]	Exterior [média \pm std]	Relação (Int/Ext) [média \pm std]	Interior [média \pm std]	Exterior [média \pm std]	Relação (Int/Ext) [média \pm std]
PM10	Semana	49.22 \pm 9.46	23.40 \pm 10.27	2.40 \pm 0.88	72.82 \pm 28.83	43.42 \pm 11.51	1.84 \pm 1.06
	Fim-de-semana	13.01 \pm 4.66	17.59 \pm 6.31	0.74 \pm 0.00	20.40 \pm 2.41	22.90 \pm 6.43	0.91 \pm 0.15
CC*	Semana	0.57 \pm 0.34	0.04 \pm 0.01	16.31 \pm 9.72	0.97 \pm 0.78	0.08 \pm 0.11	19.77 \pm 20.20
	Fim-de-semana	0.03 \pm 0.00	0.02 \pm 0.00	1.84 \pm 0.20	0.32 \pm 0.42	0.02 \pm 0.02	10.34 \pm 11.05
CO*	Semana	14.11 \pm 2.71	4.98 \pm 2.35	3.35 \pm 1.37	13.72 \pm 5.00	4.36 \pm 1.96	3.84 \pm 2.70
	Fim-de-semana	4.60 \pm 0.67	4.34 \pm 1.37	1.14 \pm 0.51	6.84 \pm 5.38	1.45 \pm 0.98	7.73 \pm 8.93
CE*	Semana	1.70 \pm 0.50	1.42 \pm 0.54	1.36 \pm 0.65	0.99 \pm 0.74	0.68 \pm 0.75	1.36 \pm 1.37
	Fim-de-semana	1.32 \pm 0.61	0.58 \pm 0.55	3.28 \pm 2.06	0.36 \pm 0.51	0.18 \pm 0.25	1.02 \pm 1.44
Inorgânicos Solúveis	Cloreto	Semana	0.67 \pm 0.60	0.93 \pm 1.05	1.67 \pm 3.62	0.99 \pm 0.72	2.37 \pm 1.77
		Fim-de-semana	0.48 \pm 0.41	1.37 \pm 1.13	0.35 \pm 0.01	0.67 \pm 0.22	1.49 \pm 0.08
	Nitrato	Semana	1.02 \pm 1.00	1.86 \pm 1.40	0.61 \pm 0.37	1.04 \pm 0.59	2.04 \pm 1.48
		Fim-de-semana	0.57 \pm 0.21	1.30 \pm 0.69	0.46 \pm 0.08	0.53 \pm 0.01	1.06 \pm 0.05
	Sulfato	Semana	1.27 \pm 0.79	1.96 \pm 1.25	0.70 \pm 0.22	2.87 \pm 1.47	3.46 \pm 2.14
		Fim-de-semana	1.03 \pm 0.02	1.48 \pm 0.61	0.76 \pm 0.30	2.11 \pm 0.57	2.11 \pm 0.57
	Sódio	Semana	0.90 \pm 0.60	1.17 \pm 0.99	1.09 \pm 0.98	2.69 \pm 1.73	3.81 \pm 1.75
		Fim-de-semana	0.73 \pm 0.58	1.55 \pm 1.14	0.45 \pm 0.04	1.24 \pm 0.10	2.10 \pm 0.12
	Amónia	Semana	0.51 \pm 0.43	0.69 \pm 0.35	0.68 \pm 0.44	0.74 \pm 0.54	0.89 \pm 0.49
		Fim-de-semana	0.43 \pm 0.14	0.45 \pm 0.21	0.99 \pm 0.16	0.39 \pm 0.33	0.53 \pm 0.20
	Potássio	Semana	0.26 \pm 0.05	0.19 \pm 0.10	1.55 \pm 0.58	0.26 \pm 0.11	0.19 \pm 0.07
		Fim-de-semana	0.12 \pm 0.01	0.20 \pm 0.04	0.62 \pm 0.07	0.10 \pm 0.03	0.09 \pm 0.05
	Magnésio	Semana	0.09 \pm 0.06	0.14 \pm 0.12	0.69 \pm 0.21	0.15 \pm 0.08	0.36 \pm 0.18
		Fim-de-semana	0.08 \pm 0.06	0.19 \pm 0.14	0.43 \pm 0.00	0.07 \pm 0.03	0.17 \pm 0.05
	Cálcio	Semana	1.05 \pm 0.20	0.33 \pm 0.19	3.94 \pm 1.66	0.74 \pm 0.31	0.51 \pm 0.28
		Fim-de-semana	0.08 \pm 0.04	0.22 \pm 0.16	0.39 \pm 0.12	0.19 \pm 0.10	0.18 \pm 0.08

* a concentração das diferentes formas de carbono particulado estão em $\mu\text{gC m}^{-3}$

Na tabela 8, apresenta-se a percentagem em que as diferentes fracções das espécies analisadas contribuem para a concentração mássica de PM₁₀.

Tabela 8 – Contribuição (%) de cada um dos constituintes analisados para a massa de PM₁₀ total.

Contribuição para massa PM ₁₀ (%)		Escola da Glória		Escola das Barrocas	
		Interior [média ± std]	Exterior [média ± std]	Interior [média ± std]	Exterior [média ± std]
CC	Semana	1.18 ± 0.68	0.18 ± 0.06	1.24 ± 0.76	0.19 ± 0.23
	Fim-de-semana	0.27 ± 0.06	0.11 ± 0.01	1.49 ± 1.87	0.10 ± 0.04
CO	Semana	28.78 ± 3.38	21.41 ± 4.52	19.71 ± 4.55	10.03 ± 3.52
	Fim-de-semana	38.78 ± 19.03	24.89 ± 1.14	32.19 ± 22.55	7.23 ± 6.32
CE	Semana	3.44 ± 0.84	6.45 ± 2.00	1.58 ± 1.31	1.46 ± 1.58
	Fim-de-semana	11.77 ± 8.89	4.09 ± 4.57	1.64 ± 2.31	0.65 ± 0.91
Inorgânicos Solúveis	Semana	12.06 ± 6.31	29.76 ± 12.15	16.30 ± 11.15	31.63 ± 10.01
	Fim-de-semana	26.79 ± 1.71	36.53 ± 10.30	26.47 ± 8.73	35.80 ± 14.22

Pode observar-se que os constituintes que contribuem mais para a massa de material particulado são o CO e o material inorgânico solúvel, comportamento que é concordante em ambas as escolas.

Fazendo um cálculo de aproximação, à quantidade de material identificado, segundo Turpin *et al.*, 2001, através da equação abaixo, e relativizando as concentrações obtidas à concentração total de partículas, obtém-se a percentagem de material particulado identificado.

$$\text{Concentração } [\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}] = C_{\text{carbonatos}} \times \left(\frac{\text{Massa Molar}_{\text{Carbonato}}}{\text{Massa Molar}_{\text{Carbono}}} \right) + C_{\text{Orgânico}} \times 1.6 + C_{\text{Material solúvel}}$$

Os valores percentuais obtidos, em média, para cada um dos locais de amostragem encontram-se na tabela 9.

Tabela 9 – Percentagem de material particulado identificado em cada uma das escolas.

Local de amostragem	Interior	Exterior
Escola da Glória (%)	68.61 ± 5.92	67.60 ± 9.74
Escola das Barrocas (%)	55.80 ± 14.99	49.72 ± 10.48

Pode-se concluir que cerca de 70% do material particulado foi identificado na escola da Glória e que cerca de 53% foi identificado na escola das Barrocas.

5. Capítulo V – Conclusões

As concentrações de dióxido de azoto, como era esperado, foram mais elevadas no exterior do que no interior das salas e os níveis presentes no interior da escola da Glória foram significativamente superiores aos encontrados na escola das Barrocas.

No que diz respeito aos microrganismos, verificou-se que a nível bacteriano as concentrações obtidas no interior em ambas as escolas foram muito mais elevadas que as obtidas no exterior, já nos fungos, apesar de a concentração ser mais elevada no interior, a relação entre concentrações I/E não é tão expressiva.

Os COVs apresentaram valores de concentração superiores nos ambientes interiores de ambas as escolas, o que indica que existem fontes emissoras deste tipo de compostos dentro das salas de aula.

Relativamente à concentração de PM_{10} , pode-se concluir a partir deste estudo que as concentrações no interior das salas de aula foram significativamente mais elevadas que as concentrações de partículas suspensas no exterior, indicando assim a existência de possíveis fontes emissoras no interior para além da ressuspensão de partículas através dos movimentos físicos dos alunos. Na escola das Barrocas a concentração de partículas foi ligeiramente superior, tanto no interior como no exterior, à concentração obtida na escola da Glória. Este caso pode dever-se ao facto de na zona exterior envolvente na escola das Barrocas o pavimento ser saibroso e portanto, mais propício à emissão de material particulado.

As concentrações de carbonatos apresentaram valores superiores nas salas de aula, como era esperado, devido à existência de um quadro negro e à consequente utilização de giz ($CaCO_3$).

A fracção orgânica do carbono total apresenta valores aproximados, tanto no interior como no exterior de ambas as escolas. Verificou-se que as concentrações obtidas no interior das salas eram significativamente superiores às obtidas no exterior. A fracção de carbono elementar apresenta valores de concentração semelhantes para o interior e para o exterior.

Relativamente aos compostos inorgânicos solúveis, pode observar-se que regra geral no exterior podem ser encontradas concentrações ligeiramente superiores às do interior.

BIBLIOGRAFIA

AEA, (2010): The European Environment – state and outlook 2010: synthesis. Agência Europeia do Ambiente, 2010.

Alley, E.R. [et al.] – Air Quality Control Handbook. ISBN 0-07-001411-6, McGrawHill, 1998.

Almeida, E. (2009): Aerossol Carbonoso: contribuição para a sua caracterização. Tese de Mestrado da Universidade de Aveiro.

Atkins D. H. F., Sandals J., Law D. V., Hough A. M. and Stevenson K. (1986) The measurement of nitrogen dioxide in the outdoor environment using passive diffusion tubes samplers. Harwell Lab HL86/1068.

Bhugwant, C. and, Hoareau, J. (2003) Variability of NO₂ in different environments at a moderately polluted island over the southwestern Indian Ocean, Atmos Res, 66, 241.

Buttner, M. P.; WILLEKE, K., y GRINSHHPUN, S. A. (1997): «Sampling and analysis of airborne microorganisms». En: Hurst, C. J. et al. (ed). Manual of environmental microbiology. Ed. American Society for Microbiology, Washington

Cachier, H., Bremond, M.P., Buat-Me´nard, P., 1989. Determination of atmospheric soot carbon with a simple thermal method. Tellus 41B, 379–390.

Castro, L.M. (1997) Composição e Origem dos poluentes Particulados numa Atmosfera Costeira, Tese de Doutoramento. DAO, UA, Aveiro, Portugal

Cavallo, D., Alcini, D., De Bortoli, M., Carretoni, D., Carrer, P., Bersani, M. and Maroni, M. (1993): Chemical contaminations of indoor air in schools and Office buildings in Milan, Italy. Proceedings of the 6th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Indoor Air, Vol. 2, Helsínquia, Finlândia, 45-50.

Cerqueira, M.A., Pio, C.A., Afonso, J.V., Santos, C.N., 2004: Níveis de carbono particulado na precipitação: observações efectuadas em Aveiro durante o ano de 2003, Actas da 8ª Conferência Nacional do Ambiente.

Chan, A. T. (2002): Indoor-outdoor relationship of particulate matter and nitrogen oxides under different outdoor meteorological conditions, *Atmospheric Environ.*, 36, 1543-1551.

Cocheo, V., Boaretto, C., and Sacco, P. (1996) High uptake rate radial diffusive sampler suitable for booth solvent and thermal desorption, *Am Ind Hyg Assoc J*, 57, 897-904.

Decreto-Lei n.º 79/2006 – Regulamento dos Sistemas Energéticos de climatização em Edifícios (RSECE), de 4 de Abril de 2006, Ministério das Obras Públicas, Transportes e Comunicações.

Deisey, J. M., Angell, W. J. e Apte, M. G. (2003): Indoor air quality, ventilation and health symptoms in schools: An analysis of existing information, *Indoor Air*, 13, 53-64.

Derwent, R.G. – Atmospheric Chemistry. In Holgate, S., Samet, J., Koren, H., Maynard, R. – Air Pollution and Health. Londres: Academic Press, 1999, p. 51-62.
Environment International 1999 , 25:443-450.

Fernandes, A.L., (2007): Os impactos dos espaços verdes na Qualidade do Ar. Tese de Mestrado da Universidade de Aveiro.

Gair A. J., Penkett S. A. and Oyola P. (1991) Development of a simple passive technique for the determination of nitrogen dioxide in remote continental locations. *Atmospheric Environment*, 25A, 1927-1939.

Gelencsér, A. (2004): Carbonaceous Aerosol, Springer, Dordrecht, The Netherlands.

GEO4, (2007): Perspectivas del Medio Ambiente Mundial: medio ambiente para el desarrollo. GEO4, 2007.

Godish, T. – Air Quality. 3rd edition. Boca Raton (FL): Lewis, corp. 2004. ISBN 1-56670-231-3

Godoi, R., Avigo Jr, D., Campos, V., Tavares, T., de Marchi, M., Grieken, R., and Godoi, A. (2009) Indoor air quality assessment of elementary schools in Curitiba, Brazil, *Water Air Soil Poll*, 9, 171-177.

Godwin C. e Batterman S., (2007): Indoor air quality in Michigan schools. *Indoor Air*, 17, 109-121.

Guo, H., Lee, S.C., Chan, L.Y., and Li, W.M. (2004) Risk assessment of exposure to volatile organic compounds in different indoor environments, *Environ Res*, 94, 57-66.

Heal M. R., O'Donoghue M. A. and Cape J. N. (1999) Overestimation of urban nitrogen dioxide by passive diffusion tubes: a comparative exposure and model study. *Atmospheric Environment*, 33, 513-524.

Index Project, (2005): Final Report: Critical Appraisal of the Setting and Implementations of Indoor Exposure limits in the EU. European Commission. 2005.

Jankowski, N.; Schmill, C.; Marr, I.L.; Bauer, H. e Puxbaum, H., (2008): Comparison of methods for the quantification of carbonate carbon in atmospheric PM₁₀ aerosol samples. *Atmospheric Environment*, 42, 8055-8064.

Jenklins, P. L., Phillips, T. J., Mulberg, J. M. and Hui, S. P. (1992): Activity patterns of Californians: use of proximity to indoor pollutant sources, *Atmospheric Environ.*, 26A, 291-297.

Klepeis, N.E., Nelson, W. C., Ott, W. R., Robinson, J. P., Tsang, A. M., Switzer, P., Behar, J. V., Hern, S. C. e Engelmann, W. H. (2001): The National Human Activity Pattern Survey (NHAPS): A resource for assessing exposure to environmental pollutants, *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.*, 11, 231-252.

Lee, S. C. e Chang, M. (2000): Indoor and outdoor air quality investigation at schools in Hong Kong, *Chemosphere*, 41, 109-113.

May, K. R., e HARPER, G. J. (1957): «The efficiency of various liquid impinger samplers in bacterial aerosols». *Journal of Industrial Medical*, 14, 287.

McCann, J. M., Currie, J. I., Addison, P. S. and Capper, G. (1999): Traffic pollution in and around city-center commercial properties. Proceedings of the 2nd International Conference on Urban Air Quality, Institute of Physics, Madrid, Espanha, 3-5 Março, Artigo EX1. 4, 152-153.

Mendell, M. J. and Heath, G. A. (2005): Do indoor pollutants and thermal conditions in schools influence student performance? A critical review of the literature, *Indoor Air*, 15, 27-52.

Morawska, L., He, C., Hitchins, J., Gilbert, D. e Parappukkaran, S. (2001): The relationship between indoor and outdoor airborne particles in the residential environment, *Atmospheric Environ.*, 35, 3463-3473.

Moschandreas, D. J., Zabransky, J. e Pelton, D. J. (1980): Comparison of indoor- outdoor concentrations of atmospheric pollutants. Relatório GEOMET nº ES-823. ISBN: 0 946075 58 1. Palo Alto, Cal.

Palmes E. D., Gunniston A. F. Di Mattio J. and Tomczyk C. (1976) Personal sampler for nitrogen dioxide. *J. Am Ind Hyg Assoc.*, Vol. 37.

Pegas, P.N., Evtyugina, M.G., Alves, C.A., Nunes, T., Cerqueira, M., Franchi, M. e Pio, C., (2010): Outdoor/Indoor air quality in primary schools in Lisbon: A preliminary study. *Quim. Nova*, 33, 1145-1149.

Pio, C., Castro, L.M., Ramos, M.O., 1994: Differentiated determination of organic and elemental carbon in atmospheric aerosol particles by a thermal-optical method. In: angeletti, G., Restelli, G. (Eds.), Proceedings of the Sixth European Symposium on Physic-Chemical Behavior of Atmospheric Pollutants. Report EUR 15609/2 EN, pp. 706-711.

Seinfeld, J.H.; Pandis, S.N. – Atmospheric chemistry and physics – From air pollution to climate change. ISBN 0-471-17816-0. John Wiley & Sons, inc. Wiley Interscience. 1998

Shaughnessy, R. J., Haverinen- Shaughnessy, U. e Nevalainen, A. (2006): A preliminary study on the association between ventilation rates in classrooms and student performance. *Indoor Air*, 16, 465-468.

Shendell, D.G., Prill, R., Fisk, W.J., Apte, M.G., Blake, D. e Faulkner, D., (2004): Associations between classroom CO₂ concentrations and student attendance in Washington and Idaho. *Indoor Air*, 14, 333-341.

Smith, K.R.; Corvalán, C.F.; Kjellström, T. – How much global ill health is attributable to environmental factors? *Journal of Epidemiology*, 10 (5) (1999) p. 573-584.

Stern, A.C. – Air pollution: The effects of Air Pollution, Vol. II 3rd edition. United Kingdom: Academic Press, Inc. 1977.

Stern, A.C. [et al.] – Fundamentals of Air Pollution. 2nd edition. ISBN 0-12-666580-X. Orlando, Florida: Academic Press, Inc. 1984.

Turpin, B. J., Lim, H. J., 2001. Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Science and Technology* 35, 602-610.

Valente, J., Borrego, C., Lopes, M., Miranda, A.I., Nunes, T., Ferreira, J., Cascão, P., Amorim, J.H. e Costa, A.M., (2010): Contribution of school indoor concentrations to total PM exposure inChildren. Particulate matter: Research and management. 2nd Webiopatr Workshop. Proceedings from the 2nd WeBIOPATR Workshop, Mokra Gora, Serbia 31.8.-2.9.2009. pp 32 – 37. ISBN 978-82-425-2130-9

Wallace, L., Quakenboss, J. and Rhodes, C. (1997): AWMA/EPA Symposium on the Mesurement of Toxic and Related Air Pollutants, Research Triangle Park, NC, 860-871.

Winberry Jr., T.W.; Murphy, N.T.; Phinney, B.; Forehand, L.; Ceroli, A. e Evans, A. (1993): Methods for the determination of indoor pollutants, EPA Methods. Noyes Data Corporation, New Jersey. ISBN: 0-8155-1314-3.

World Health Organization, “Health aspects related to indoor air quality”, EURO Reports and Studies 21, 1979.

Yassi A, Kjellstrom T, de Kok T, Guidotti. (2002) Salud Ambiental Básica (versión al español realizada en el INHEM). México DF. PNUMA. 2002.

Zhu, J., Newhook, R., Marro, L. e Chan, C.C., (2005): Selected Volatile Organic Compounds in Residential Air in the city of Ottawa, Canada. *Environ. Sci. Technol*, 2005, 39, 3964-3971.

ANEXOS

ANEXO I

- A. Tratamento dos filtros
- B. Tratamento do material de vidro usado para conservação dos filtros
- C. Registo de massas
- D. Caracterização das salas de aula

ANEXO II

Calibração das bombas de vácuo utilizadas para recolher amostras de material particulado

ANEXO III

Método dos tubos de difusão passiva

- A. Preparação do reagente combinado
- B. Leitura de absorvâncias para cada amostra
- C. Concentração dos *brancos*

ANEXO IV

Quantificação de Unidades Formadoras de Colónias (UFCs) por unidade de ar amostrado

- A. Calibração da bomba de vácuo
- B. Preparação da “armadilha líquida” e dos meios de cultura para microrganismos
- C. Registo de resultados

ANEXO V

Quantificação de carbonatos

- A. Calibração do MCM com o MBS
- B. Calibração do analisador de CO₂
- C. Calibração do sistema utilizando padrões de concentração conhecida

ANEXO VI

Quantificação do material inorgânico solúvel

- A. Procedimento de lavagem dos recipientes e dos *vials*
- B. Rectas de calibração

ANEXO I – Tratamento de filtros

A. Tratamento de filtros

Para realizar a recolha de partículas, os filtros de fibra de quartzo utilizados (Whatman – QM-A), foram previamente tratados segundo um método sugerido por Tanner et. al (1977, 1979), ligeiramente modificado e adaptado para realizar este estudo.

Usaram-se filtros de 4.7 cm de diâmetro para se adaptarem aos porta-filtros. Estes filtros foram dispostos em camadas numa caixa de petri e embebidos numa solução de ácido fosfórico a 25%. Levou-se a caixa de petri com os filtros à estufa a uma temperatura de 80°C, durante aproximadamente 1 hora. Montou-se um sistema de filtração composto por um quitasato, um funil de Buchner, uma bomba de vácuo e uma anilha vedante. Os filtros foram dispostos no fundo do funil de Buchner cuidadosamente, usando espátula e pinça. Accionou-se o sistema de sucção e foi-se adicionando água bidestilada até que todo o excesso de ácido fosfórico fosse removido. Os filtros, depois de lavados, foram colocados num gobelé com água destilada suficiente para submergir todos os filtros e foram à estufa a 80°C durante uma noite. Após este período, os filtros foram submetidos a nova filtração por vácuo, com adição de água bidestilada. Posteriormente dispuseram-se os filtros em camadas e foram à estufa a 110°C, durante 2 horas, para secarem.

Concluído o processo de tratamento cada filtro foi guardado dentro de um invólucro de alumínio e foram levados à mufla durante uma noite.

B. Tratamento do material de vidro usado para conservação dos filtros

Para acondicionar os filtros depois de realizada a recolha foram utilizadas caixas de petri. Antes de ser utilizada, a vidraria foi submetida a lavagem numa solução cromo-sulfúrica. As caixas foram colocadas na solução durante um período de 24 horas e posteriormente lavadas com água bidestilada três vezes. Foram introduzidas na estufa a 80°C para secagem e mantidas num excicador até à utilização.

C. Registo de massas

As massas foram todas obtidas por gravimetria, comparando o valor inicial e o valor pós-amostragem, na mesma balança electrónica com um rigor de 5 casas decimais. Foram efectuadas três pesagens individuais para cada filtro antes e depois da recolha.

D. Caracterização das salas de aula

Tabela A.1. Tabela com características das salas de aula em ambos os estabelecimentos de ensino

Local de amostragem	Área (m ²)	Volume (m ³)	Outras características
Escola da Glória	51.11	165.78	<ul style="list-style-type: none">• Quadro de giz• Janelas de madeira
Escola das Barrocas	49.84	174.93	<ul style="list-style-type: none">• Quadro de giz• Janelas de alumínio

ANEXO II

Calibração das bombas de vácuo utilizadas para recolher amostras de material particulado

Para proceder à calibração das bombas, fez-se uma ligação em série com um CGS e um MCM calibrado. O volume amostrado durante determinado período de tempo contabilizado pelo CGS foi comparado com os valores obtidos pelo MCM e foi calculado um factor de conversão, utilizado para calcular os volumes de ar amostrado. Na tabela A.1. encontra-se a título de exemplo alguns dos valores resultantes da calibração de uma das bombas de vácuo.

Bomba 1 - Interior

Tabela A.2. Exemplo dos valores de calibração para uma das bombas utilizadas associadas ao sistema *Gent* adaptado.

Tempo (min)	CGS (L)	Caudal CGS (m³.min⁻¹)	MCM (m³.min⁻¹)	Factor de conversão
9	2271.064	11.9	11.0	0.924
	2271.171			
6	2271.189	12.3	11.0	
	2271.263			
5	2271.263	12.0	11.1	
	2271.323			

ANEXO III

A. Preparação do reagente combinado

Para a preparação do reagente combinado utilizado na extração das amostras de NO_2 foi necessário preparar primeiro uma solução de Sulfanilamida (1%) e uma solução de NEDA (0.14%).

Seguem-se os procedimentos de preparação das soluções referidas.

Solução de Sulfanilamida

Dissolveram-se 20 g de sulfanilamida em 50 mL de ácido fosfórico (H_3PO_4) concentrado num balão volumétrico de 2000 mL. Perfez-se o volume do balão com água ultra-pura e aqueceu-se a solução passando água morna para acelerar a sua dissolução.

Solução de NEDA

Pesaram-se 0.14 g de NEDA num copo e fez-se a transferência para um balão de 100 mL que se perfez com água ultra-pura.

Reagente combinado

Juntaram-se 100 mL de solução de NEDA com 2000 mL de solução de sulfanilamida. Aguardou-se para verificar se havia desenvolvimento de uma tonalidade rosa que seria indicadora de uma contaminação. Transferiu-se a solução para um frasco de vidro âmbar envolvido em papel alumínio e guardou-se em ambiente refrigerado.

B. Preparação das soluções padrão

A partir da solução stock de Nitrato de Sódio (NaNO_2) fez-se uma diluição transferindo 10 mL para um balão volumétrico de 100 mL, perfazendo o volume com água bidestilada.

Pipetaram-se 0.00; 0.25; 0.50; 1.00; 1.50; 2,50 mL e transferiram-se para balões de 50 mL, perfazendo o volume com água bidestilada. De cada padrão foram pipetados 120 μL para balões de 15 mL e adicionaram-se 12 mL de reagente combinado.

Aguardaram-se cerca de 20-30 minutos e leu-se a absorvância a 540 nm de cada uma das soluções.

Na tabela seguinte encontram-se os padrões realizados e as respectivas absorvâncias.

Tabela A.3. - Registo de absorvâncias e respectivas concentrações calculadas para cada um dos padrões.

Padrão	Absorvância	Concentração (g NaNO ₂ .L ⁻¹)
#1	0.000	0.00E+00
#2	0.007	8.54E-06
#3	0.015	1.71E-05
#4	0.032	3.42E-05
#5	0.048	5.12E-05
#6	0.081	8.54E-05

A partir dos valores obtidos foi possível construir uma recta de calibração que relaciona a concentração de uma solução de nitrato com um determinado valor de absorvância. Através desta recta de calibração é possível determinar a concentração de nitrato presente em cada uma das réplicas de cada amostra.

Na figura A.2. encontra-se a recta de calibração com a respectiva recta de regressão e o factor de correlação (R^2).

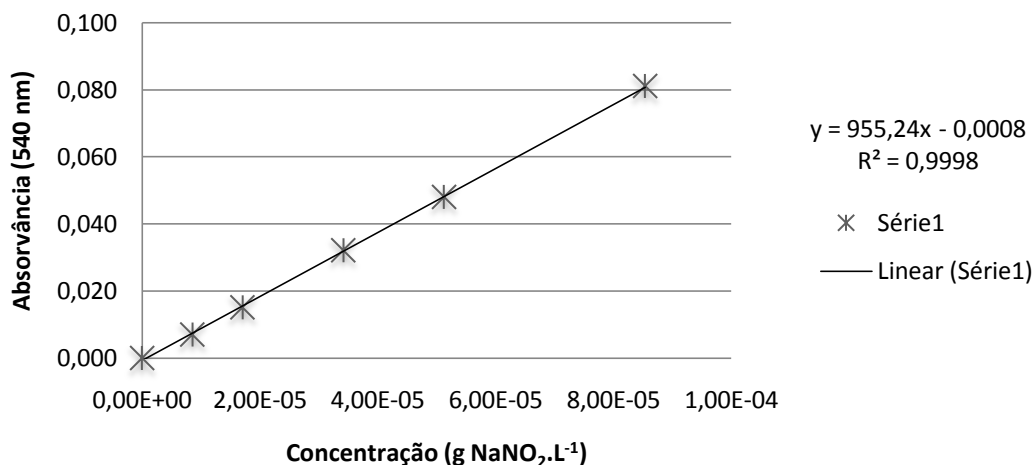


Figura 28 - Relação obtida entre a concentração de nitrato de sódio e a absorvância lida no espectrofotómetro.

C. Concentração dos brancos

Os teores de *brancos* (em massa) obtidos para o NO₂ foram relativamente baixos, o que indica que os níveis de contaminação que podem interferir com a técnica utilizada são

mínimos. Os valores médios das concentrações de NO₂ nos *brancos* na escola da Glória foram 0.0262 ± 0.0174 (µg) e para a escola das Barrocas os valores médios obtidos foram 0.0262 ± 0.0130 (µg).

ANEXO IV - Quantificação de Unidades Formadoras de Colónias (UFCs) por unidade de ar amostrado

A. Calibração da bomba de vácuo

Para efectuar a calibração foi utilizado um contador de gás húmido (CGH), um contador de gás seco (CGS), a bomba de vácuo e uma válvula reguladora de caudal. Ligaram-se os elementos em série e realizaram-se um conjunto de medições (Tabela A.3.) e ajustes de forma a obter o caudal pretendido de 2.50 L.min⁻¹.

Tabela A.4. - Registos dos valores obtidos para a calibração da bomba de vácuo.

Tempo (min)	CGS (L)	Caudal CGS (L.min⁻¹)	CGH (L)	Caudal CGH (L.min⁻¹)
10	166.0510	2.00	496192.40	1,93
	166.0710		496211.72	
5	166.1984	2.60	496334.42	2.54
	166.2114		496347.10	
5	166.2114	2.64	496347.10	2.52
	166.2246		496359.72	
5	166.2246	2.64	496359.72	2.53
	166.2378		496372.38	

B. Preparação da “armadilha líquida” e dos meios de cultura para microrganismos

A “armadilha líquida” seleccionada foi a água peptonada a 0.1% (Buffered Peptone Water - BPW). Para preparar 1 L, dissolvem-se 25,5 gramas de BPW comercial num litro de água destilada garantindo a neutralidade do pH (≈ 7).

Antes de efectuar a recolha dos microrganismos prepararam-se os meios de cultura específicos para bactérias (Tryptic Soy Agar - TSA) e para bolores e leveduras (Cooke Rose Bengal Agar - CRBA).

Para preparar a solução de TSA, seguiram-se as instruções do fabricante e dissolveram-se 40 gramas da substância comercial num litro de água destilada. Para a solução de CRBA procedeu-se de forma idêntica, dissolvendo 31.7 gramas da substância comercial num litro de água destilada, fornecendo calor para proporcionar a aceleração da dissolução. O pH de ambas as soluções deve ser aproximadamente neutro (≈ 7).

Os meios de cultura são guardados em frascos de Shcott de 1L e são levados à autoclave para esterilizar durante 15 minutos, a 121°C de temperatura e 1 atmosfera de pressão.

Depois de concluída a esterilização deixar arrefecer os meios de cultura e seguidamente verter cerca de 15 mL em cada uma das caixas de petri previamente esterilizadas. Esta operação deve ser efectuada em condições de assepsia, recorrendo a um bico de Bunsen e trabalhando sempre perto da chama.

Esperar que os meios de cultura solidifiquem e virar as caixas. As caixas de petri foram guardadas no frio ($\approx 4^{\circ}\text{C}$) até à data da sua utilização.

ANEXO V - Quantificação de carbonatos

A. Calibração do MCM com o MBS

Para determinar o rigor dos valores fornecidos pelo medidor de caudal mássico (MCM) utilizou-se um medidor de bolha de sabão (MBS), que é um instrumento mais exacto e confiável, de forma a verificar qual o erro associado à utilização do MCM. Os dois medidores foram colocados em série e fez-se passar através um determinado caudal. Foram efectuadas seis leituras consecutivas. Na tabela A.6. encontra-se o registo das médias obtidas para cada valor de caudal no MBS e no MCM.

Tabela A.5. – Médias dos valores de caudal fornecidos pelo MCM e pelo MBS a 23°C.

MBS (mL.min ⁻¹)	MCM (mL.min ⁻¹)
85	85
115	115
152	151
199	199
246	248
307	308
354	355
411	411
469	466

Através dos valores obtidos, construiu-se uma recta de calibração (Figura A.2.) e concluiu-se que havia uma óptima correlação entre os dois instrumentos de medida (≈ 1).

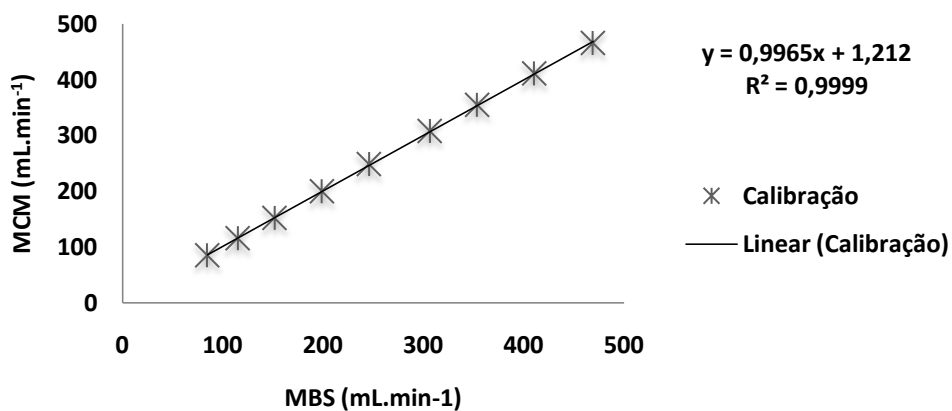


Figura 29 - Recta de calibração do MCM com o MBS

Utiliza-se a recta de calibração obtida através do gráfico, para proceder à correcção de caudal, minimizando desta forma o erro associado à utilização de um medidor de caudal mássico, que não é um instrumento tão preciso como um medidor de bolha de sabão.

B. Calibração do analisador de CO₂

A calibração feita ao analisador de CO₂ era diária e utilizava-se uma garrafa de CO₂ certificada com concentração conhecida de 350.7 ppm.

Na figura 2 encontra-se um exemplo dos dados adquiridos no terminal, quando se realizava a calibração.

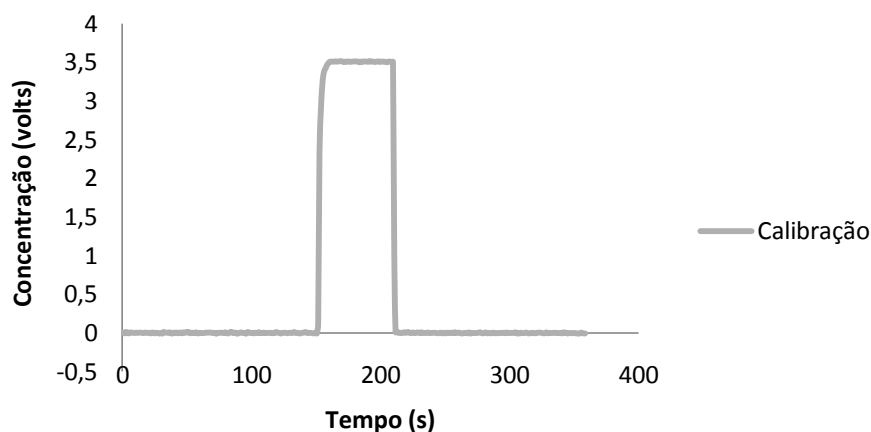


Figura 30 - Exemplo de calibração do analisador de CO₂

A figura mostra o sinal que se obtinha quando se fazia chegar apenas azoto ao analisador (zero) e quando, através de válvulas, se fazia chegar o gás da garrafa cuja concentração era 350.7 ppm (*span*). Definia-se assim para cada análise o sinal, em volt, fornecido pelo analisador para uma concentração de 0 ppm e para uma concentração de 350.7 ppm.

C. Calibração do sistema utilizando padrões de concentração conhecida

Para calibrar o sistema de análise e avaliar a resposta do analisador, utilizaram-se três padrões de carbonatos existentes no laboratório de forma a aferir se a resposta do analisador era concordante com os valores teóricos obtidos através de cálculo. Para isso, colocaram-se volumes conhecidos de cada um dos padrões em filtros brancos e procedeu-se à análise e quantificação da massa obtida.

Na tabela A.7. estão registados os valores teóricos obtidos através de cálculo para a massa para cada um dos padrões utilizados e a massa obtida para os mesmos padrões, através dos dados fornecidos pelo analisador.

Tabela A.6 – Determinação da massa de carbono (µg) em três padrões de concentração (molar) conhecida.

Padrão	Concentração (Molar)	Volume (µL)	Massa molar Carbono (g.mol ⁻¹)	Massa de Carbono (µg)	Massa de Carbono _{Analizador} (µg)
[1]	0.0102	20	12	2.45	2.48
[2]	0.0170			4.08	4.09
[3]	0.0340			8.16	8.16

O sinal fornecido pelo analisador (volt) foi convertido em concentração (ppm), através de uma fórmula de cálculo aplicada tanto aos padrões como às amostras, que está descrito na equação.

$$CO_2(ppm) = (CO_2(volt) - Zero(volt)) \times \frac{CO_2 \text{ Calibração}(ppm)}{CO_2 \text{ Calibração}(volt)}$$

O parâmetro *Zero* (volt) era o valor obtido durante a calibração, quando se fazia chegar apenas azoto ao analisador.

O parâmetro $CO_2 \text{ Calibração}$ (ppm) era o valor da concentração da garrafa utilizada durante a calibração do analisador de CO_2 , que era uma garrafa certificada e com uma concentração conhecida de 350.7 ppm, como foi referido anteriormente. O sinal obtido pelo analisador quando apenas lá chegava o gás da garrafa é o valor de $CO_2 \text{ Calibração}$ (volts).

Como exemplo, encontra-se na figura 3 o gráfico obtido a partir dos dados fornecidos pelo analisador para o Padrão [1].

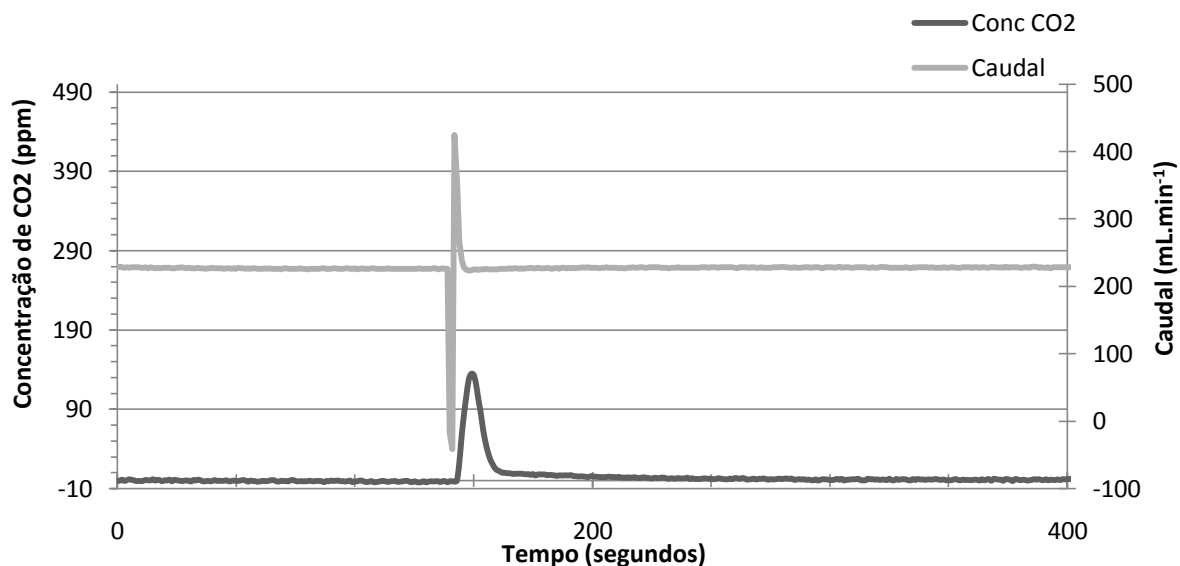


Figura 31 - Gráfico obtido no terminal durante a aquisição de dados relativos à quantidade de massa de carbonatos para o Padrão [1].

No gráfico é visível o pico formado pela massa de carbonatos, volatilizada sob forma de CO_2 relativa ao Padrão [1]. Os valores de massa de carbonato foram obtidos a partir da integração da área por baixo da curva formada pela concentração em ppm. Também se pode observar uma oscilação no caudal imediatamente antes do pico, pois era nesse momento que se abria o canal que conduzia o gás da célula até ao analisador.

ANEXO VI

Quantificação do material inorgânico solúvel

A. Procedimento de lavagem dos recipientes e dos *vials*

Antes de serem utilizados, os recipientes para extracção e os *vials* foram sujeitos a um processo de lavagem que consistiu em mergulhá-los em água ultra-pura e posterior banho ultra-sónico durante 15 minutos. Esta operação foi realizada três vezes. Depois da lavagem em água ultra-pura foram levados a secar à estufa.

B. Rectas de calibração

Foram injectados padrões de concentração conhecida para realizar a análise dos compostos inorgânicos solúveis. Para relacionar o sinal fornecido pelo analisador com as concentrações de

compostos conhecidos, construíram-se rectas de calibração para cada um dos iões analisados. Os padrões eram injectados no analisador na mesma altura que as amostras. As rectas de calibração para cada uma das espécies encontram-se na figura 32.

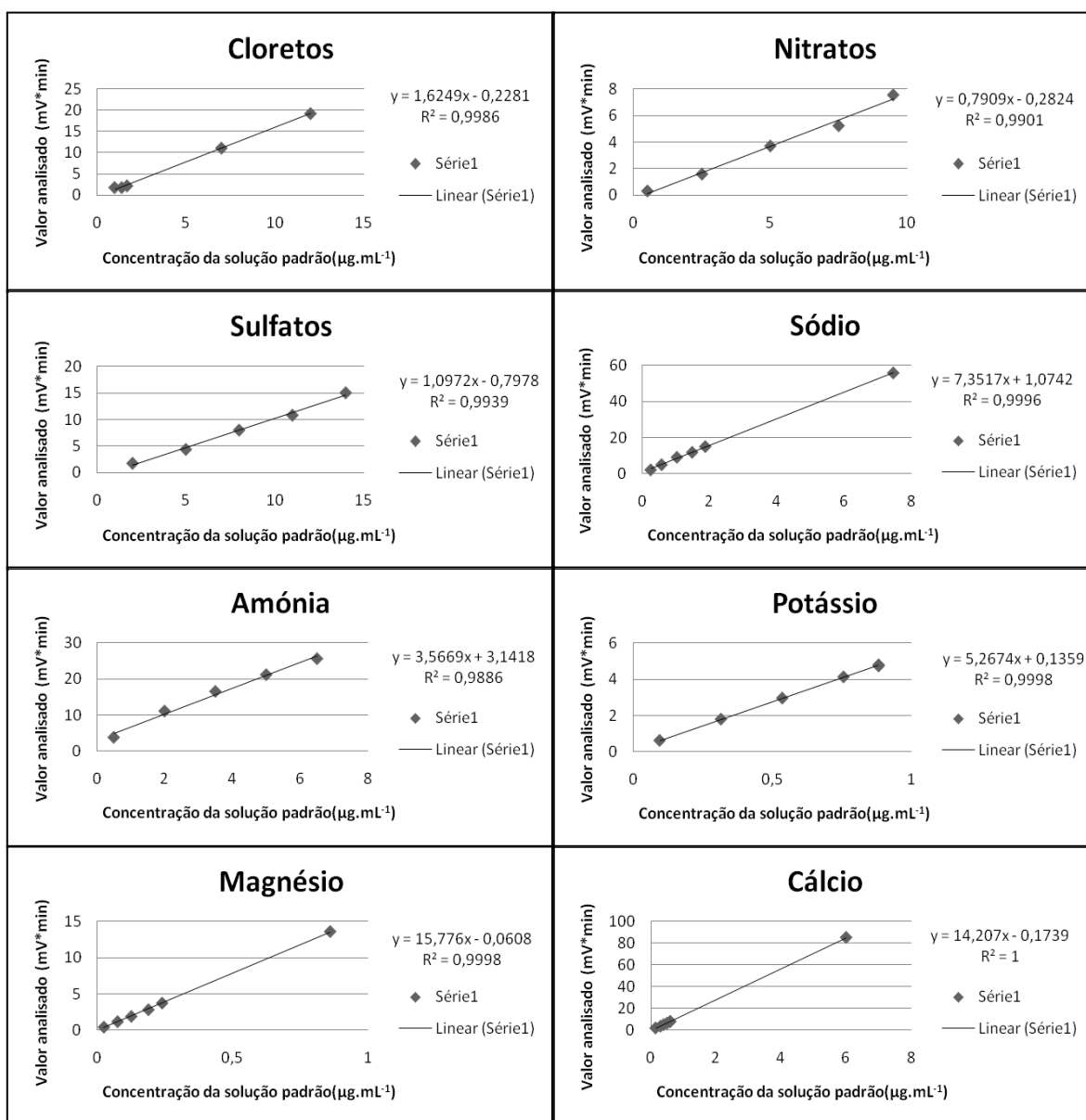


Figura 32 - Representação das rectas de calibração referentes ao sinal fornecido pelo terminal em função da concentração de várias soluções-padrão, para cada um dos iões analisados.